

T H E S E

PRESENTÉE A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

par

Annie SOREAU - L E B L A N C

en vue d'obtenir le titre de
DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

SUR LES MECANISMES D'INSERTION DANS LES
STRUCTURES « BIDIMENSIONNELLES » DES SULFURES
LAMELLAIRES MS_2

Soutenue le 1975 devant la Commission d'examen :

M. J. ROUXEL

Président

MM. M. FAYARD
A. HEROLD
A. DE PAPE
M. TOURNOUX

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555012_0004

T H E S E

PRESENTÉE A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

par

Annie SOREAU - L E B L A N C

en vue d'obtenir le titre de
DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

SUR LES MECANISMES D'INSERTION DANS LES
STRUCTURES «BIDIMENSIONNELLES» DES SULFURES
LAMELLAIRES MS_2

Soutenue le 1975 devant la Commission d'examen :

M. J. ROUXEL

Président

MM. M. FAYARD
A. HEROLD
A. DE PAPE
M. TOURNOUX

Examineurs

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale A, sous la direction de Monsieur le Professeur J. ROUXEL, à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de NANTES.

Nous tenons à remercier Monsieur ROUXEL pour l'attention et l'aide précieuse qu'il a toujours bien voulu nous prodiguer.

Monsieur le Professeur FAYARD, de l'Université de PARIS, Monsieur le Professeur DE PAPE de la Faculté des Sciences du MANS, Monsieur le Professeur TOURNOUX de l'U.E.R. de Chimie de NANTES ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous sommes heureuse de remercier Monsieur le Professeur HEROLD de l'Université de NANCY d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du C.N.R.S. et d'avoir accepté de participer à notre jury de thèse.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur O. GOROCHOV, pour la réalisation des mesures électriques et magnétiques.

Que tous nos camarades de laboratoire, en particulier R. BREC, M. DANOT, A. ROYER, soient remerciés pour leur amicale collaboration.

Nous tenons à exprimer notre gratitude au personnel technique de l'Université, et spécialement à Monsieur BARBIN et Madame COISY.

A

MES PARENTS

MON MARI, ANNE ET HÉLÈNE

"LES GRENOUILLES DANS UN PUIITS NE
VOIENT QU'UN COIN DU CIEL ... "

(PROVERBE CHINOIS)

S O M M A I R E

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : ÉTUDE DES SYSTÈMES $M-NbS_2$ ($M = Ti, V,$ Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	4
CHAPITRE I - PRÉSENTATION DE NbS_2 ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I - LES PHASES $Nb-S$, LES DISULFURES DE NIOBIUM	6
II - METHODES D'ETUDE	7
CHAPITRE II - ÉTUDE GÉNÉRALE DES SYSTÈMES M_xNbS_2 ($M = Ti, V, Cr,$ Mn, Fe, Co, Ni)	11
I - ETUDE EXPERIMENTALE DES DIVERS SYSTEMES	11
II - ETUDE STRUCTURALE	21
CHAPITRE III - PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES DES PHASES M_xNbS_2	35
I - MESURES MAGNETIQUES	35
II - MESURES ELECTRIQUES	45
III - PERSPECTIVE ET DISCUSSION	50
DEUXIEME PARTIE : LES INTERCALAIRES - $ASnS_2$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) - Ca_xTiS_2	53
CHAPITRE IV - OBTENTION DES INTERCALAIRES $ASnS_2$	55
I - CONDITIONS OPERATOIRES REALISEES	56
II - METHODES DE DOSAGES ET RESULTATS	61
III - DISCUSSION	61
CHAPITRE V - CARACTÉRISATION DES INTERCALAIRES $ASnS_2$: TYPES STRUC- TURAUX, COMPORTEMENT CHIMIQUE	64
I - TYPES STRUCTURAUX DES PHASES $ASnS_2$	64

II - COMPORTEMENT CHIMIQUE DES PHASES ASnS_2	71
CHAPITRE VI - LE SYSTÈME CALCIUM- TiS_2	77
I - RAPPEL DU SYSTÈME Na-TiS_2	77
II - LE SYSTÈME CALCIUM- TiS_2	79
CHAPITRE VII - FACTEURS PHYSIQUES ET STRUCTURAUX DANS LES SÉRIES D'INTERCALAIRES A_xMS_2	82
I - BREF RAPPEL DES SÉRIES A_xZrS_2 et A_xTiS_2	82
II - LE PROBLÈME DE LA LIAISON DANS LES INTERCALAIRES : DEFINITION DU COMPOSE INTERCALAIRE	82
III - COORDINENCE OCTAÉDRIQUE OU PRISMATIQUE	86
IV - FACTEURS ÉLECTRONIQUES	86
CHAPITRE VIII - LE PROBLÈME DE L'AMMONIAC DANS DES COMPOSÉS INTER- CALAIRES	92
I - LA PHASE $\text{Ca}_x(\text{NH}_3)_y\text{TiS}_2$	92
II - EFFETS STRUCTURAUX	92
III - PROBLÈMES ÉLECTRONIQUES	94
CONCLUSION	96

I N T R O D U C T I O N

Un intérêt sans cesse accru a été porté ces dernières années aux chalcogénures lamellaires. Il est certain que la souplesse de la chimie qu'ils autorisent, l'originalité de leurs propriétés physiques liée à leur remarquable anisotropie, en font des matériaux susceptibles de servir de support aussi bien à des investigations théoriques qu'à des recherches en vue d'applications. Ce dernier point explique sans doute les travaux qui leur ont été consacrés par de nombreuses firmes américaines : recherche de nouveaux catalyseurs, de conducteurs ioniques, de matériaux supraconducteurs.

Pour le chimiste le fait essentiel est d'abord l'existence de la lacune de Van der Waals. Les chalcogénures lamellaires peuvent en effet se décrire sur la base d'une succession de feuillets bidimensionnels infinis MX_2 parallèles entre eux, et construits à partir de deux couches anioniques enserrant une couche cationique. Entre feuillets successifs existent des forces faibles assimilables à des interactions de Van der Waals et de là vient le nom de "lacune de Van der Waals" donné à l'espace inter-feuillet.

Ces forces faibles autorisent un glissement facile des feuillets les uns sur les autres en relation avec le polytypisme. Il en résulte souvent, pour une espèce chimique donnée, un nombre considérable de formes cristallines. Cependant il est possible de clarifier la situation en s'appuyant sur une classification tenant compte d'une part, de la coordinence de l'élément M au sein des feuillets MX_2 et, d'autre part, de l'ordre de succession des feuillets. Si les deux couches anioniques du sandwich MX_2 sont superposables avec une succession de type B-B, le métal exerce une coordinence prismatique; si au contraire la succession est de type B-C, c'est à dire hexagonale compacte, le métal a un environnement octaédrique. Nous avons alors dans les modes les plus simples soit un édifice du type NbS_2 -2s (feuillet prismatique), soit un édifice du type CdI_2 (feuillet octaédrique). La figure I illustre ces considérations.

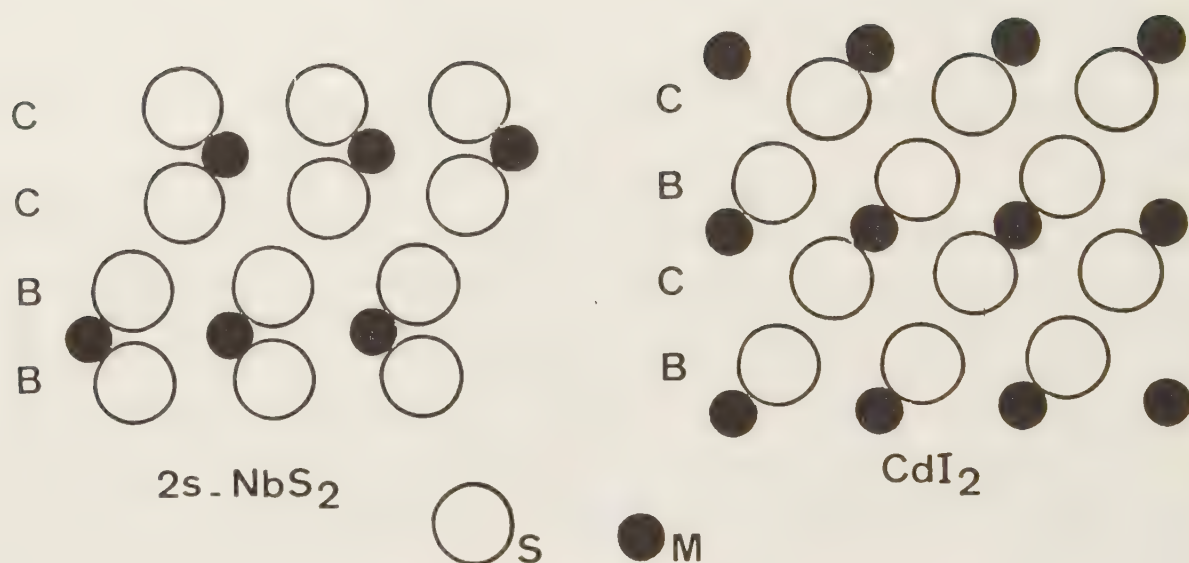


Fig. 1. - Edifices de type : Nb_2-2s , CdI_2 . Coupe structurale selon le plan 1120.

Le glissement facile des feuillets les uns sur les autres est plutôt un inconvénient de ces structures. Cependant la faiblesse des liaisons interfeuillets qui en est responsable, suggère qu'un déplacement vertical et non plus latéral, avec écartement des feuillets est "a priori" possible. Le laboratoire a ainsi développé une chimie particulière en peuplant de diverses manières la lacune de Van der Waals.

NbS_2 appartient au mode prismatique. Nous avons en premier lieu étudié des systèmes mettant en jeu des éléments 3d. En effet entre feuillets " NbS_2 " successifs existent des sites octaédriques dont l'occupation prévisible par l'élément 3d est susceptible de mener à des implications physiques intéres-

santes, l'ordre géométrique pouvant en particulier se doubler d'un ordre magnétique. Une étude a été faite par ailleurs au laboratoire par Michel DANOT et Luc TRICHET sur des chalcogénures lamellaires "octaédriques". Elle a porté sur TiS_2 et ZrS_2 . Une étude comparative pourra donc être tentée.

La perspective précédente revient à considérer le réseau d'accueil comme une structure lacunaire : des couches de sites octaédriques et tétraédriques sont disponibles et, selon ce point de vue, le mode CdI_2 n'est, par exemple, qu'un édifice NiAs à lacunes ordonnées. Mais si l'on en revient à la description du réseau d'accueil comme une succession de feuillets bidimensionnels infinis parallèles entre eux, l'analogie avec un modèle graphitoïde est évidente. Nous avons alors dans la deuxième partie de notre travail étudié les systèmes mettant en oeuvre SnS_2 et les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Nous nous adressons alors à un réseau formé de feuillets "octaédriques", mais qui n'est pas, pour la première fois, celui d'un chalcogénure d'un élément de transition.

Si l'on considère les différents systèmes de composés intercalaires étudiés au laboratoire, il apparaît qu'à côté de paramètres géométriques, un facteur électronique joue un rôle essentiel dans les problèmes structuraux. En vue d'apporter de nouvelles données au problème et de tenter de mieux comprendre les mécanismes de liaisons, nous étudierons dans une troisième partie expérimentale, un système mettant en oeuvre un élément alcalinoterreux. Ce sera la dernière partie de notre travail, elle précédera immédiatement une tentative de systématique générale des modes structuraux et des facteurs physiques intervenant dans ces systèmes.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES SYSTEMES $M\text{-NbS}_2$
($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

CHAPITRE I

PRESENTATION DE NbS_2 ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - LES PHASES Nb-S, LES DISULFURES DE NIOBIUM

Les systèmes Nb-X, X étant le soufre, le sélénium, le tellure ont fait l'objet de nombreuses études, aussi bien du point de vue théorique qu'en raison de leur intérêt industriel, puisqu'à leurs propriétés lubrifiantes (ces dérivés ont une structure dite graphitoïdique) s'ajoutent des propriétés électriques intéressantes. Dès 1960, JELLINEK, BRAUER et MULLER signalent l'existence d'un polymorphisme du disulfure de niobium (1); puis les études de deux équipes, SELTE-KJEKSHUS d'une part (2), KADIJK-JELLINEK d'autre part (3), ont montré la généralité de ce polymorphisme pour les composés NbX_2 (X = S, Se); on peut rendre compte de celui-ci en considérant qu'un feuillet X-M-X peut soit se superposer directement à un autre feuillet XMX, dans la direction de l'axe c conduisant alors à un dérivé MX_2 à structure dite 1s, soit ne le faire que toutes les deux couches, voire même toutes les 3,4 couches; nous avons alors des structures lamellaires de type 2s, 3s, 4s (figure 2). Seul le système $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ est riche de toutes ces formes alors que les dérivés sulfurés $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ ne présentent que les variétés 2s et 3s. Parmi ces mêmes auteurs, les uns ont étudié l'ensemble des phases sélénées ($\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$, Nb_2Se_3 , Nb_3Se_4 , Nb_5Se_4), les autres, les phases sulfurées ($\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$, Nb_3S_4 , $\text{Nb}_{2-y}\text{S}_2$, NbS_3 , Nb_{21}S_8) et les corrélations structurales pouvant exister entre elles. KADIJK et JELLINEK ont ainsi établi la possibilité d'acceptation par les disulfures de niobium, de types 2s et 3s, de niobium supplémentaire et ont montré que la forme hexagonale dite 2s peut aller jusqu'à la composition $\text{Nb}_{1,43}\text{S}_2$ alors que la forme rhomboé-

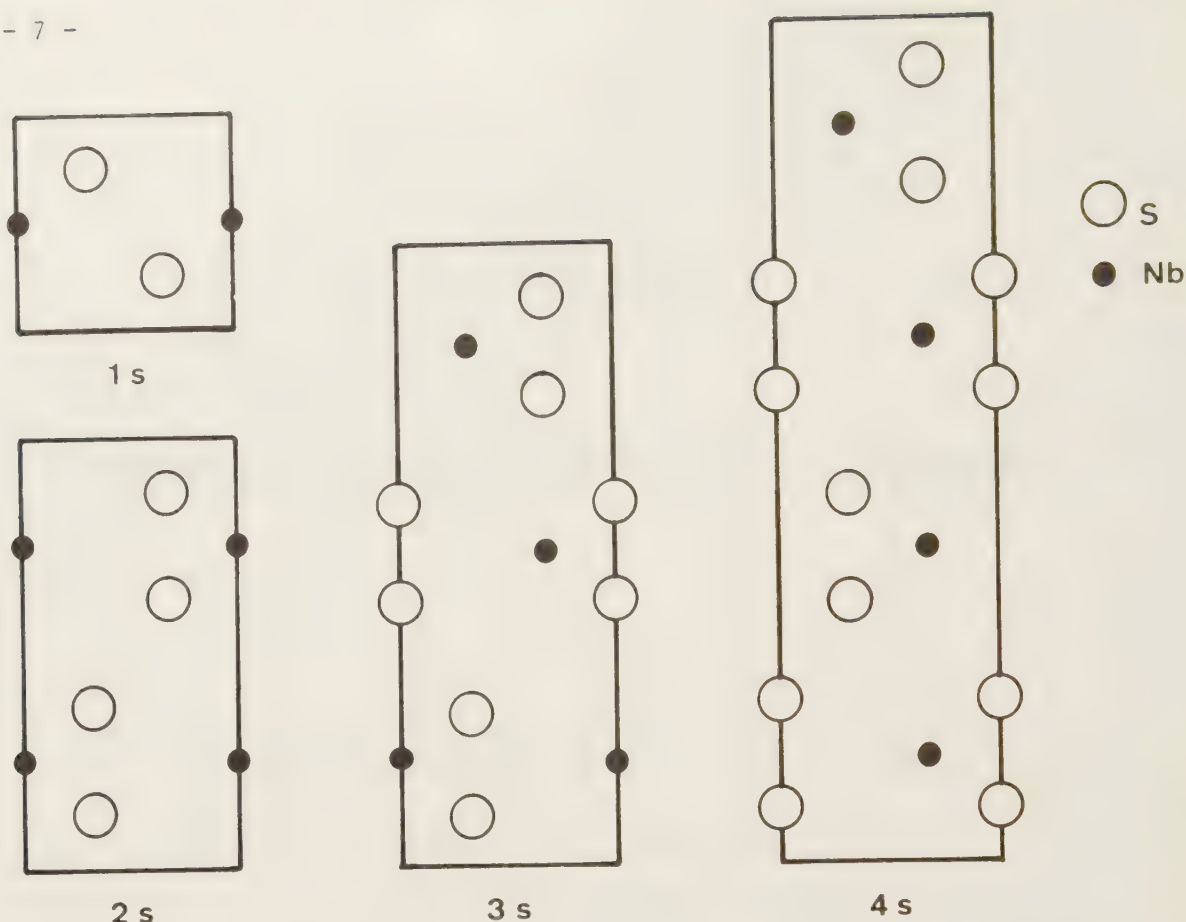


Fig. 2.- Modèles structuraux possibles des disulfures et des sélénures de niobium (selon le plan $11\bar{2}0$).

drique dite 3s n'atteint que $\text{Nb}_{1,25}\text{S}_2$ (à 1100°C).

Dans une première étude JELLINEK (1) précise les températures d'obtention des deux formes du disulfure de niobium ($T = 800, 850^\circ\text{C}$ pour NbS_2 -3s; $T = 950, 1000^\circ\text{C}$ pour NbS_2 -2s). Les tentatives d'obtention de la forme 2s exempte de toute trace de la variété rhomboédrique, afin d'en étudier le comportement vis à vis d'autres éléments de transition, nous ont permis de constater l'importance de la pureté des éléments mis en jeu.

II - MÉTHODES D'ÉTUDE

Le disulfure de niobium est préparé par union directe entre les deux éléments en quantités stoechiométriques, en tubes scellés de silice à $950-1000^\circ\text{C}$. Seule l'utilisation d'éléments de départ d'une haute pureté (99,995 % pour le niobium, produit JMC Dannatt), (99,999 % pour le soufre, produit Koch light), nous a permis d'obtenir uniquement la variété hexagonale. Les systèmes M_xNbS_2 ont été étudiés à 1000°C , en tubes scellés de silice, en opérant de façon

systematique sur des melanges intimes finement broyes de disulfure de niobium et du metal M, mis en oeuvre en quantites progressivement croissantes de telle sorte que x varie de 0 a 1; pour le systeme Ti-NbS₂, nous avons du pastiller les produits sous une pression de 500 kgf/cm². Les tubes de silice utilises sont au prealable proteges de toute attaque interieure par un mince film de carbone; les produits M_xNbS₂ prepares par union directe des trois elements M, Nb, S, conduisent aux memes resultats. Dans tous les cas, plusieurs cycles de chauffe de 48 h sont necessaires, separes par des broyages, afin d'obtenir des echantillons homogenes. Les produits de reaction sont dans tous les cas noirs.

Un controle de composition des echantillons, notamment pour les monocristaux, a ete realise par voie chimique.

1°) DOSAGE DU NIOBIUM, DU CHROME, DU VANADIUM

Les produits Cr_xNbS₂ et V_xNbS₂ sont attaques par du perchlorate de potassium fondu, ou de l'acide perchlorique, a chaud. Les produits resultants sont repris par l'eau; le niobium, passe a l'etat d'oxyde Nb₂O₅, insoluble, est alors separe, par filtration sur filtre sans cendres, du chrome et du vanadium oxydes a l'etat de chromates et de vanadates. La calcination a 900°C du produit recueilli dans le filtre, permet de doser le niobium a l'etat de Nb₂O₅. Le filtrat recupere est etendu a 150 cm³, on lui ajoute 7 cm³ d'acide sulfurique 6 N et 1,5 cm³ d'acide orthophosphorique concentre. Le chrome et le vanadium sont doses en presence de diphénylamine sulfonee par une solution 0,1 N de sel de Mohr. Le passage de la coloration violette a une coloration vert pomme marque la fin du dosage.

2°) DOSAGE DU TITANE

La mise en solution et le dosage du niobium sont effectues comme precedemment. Le filtrat est additionne d'eau oxygenee a 110 volumes qui donne, avec le titane au degre IV, des ions complexes oranges. Le dosage est alors effectue par voie colorimetrique a 410-420 mμ; la precision du dosage est optimale en milieu acide sulfurique 1,5 a 5 N.

3°) DOSAGE DU MANGANESE, DU FER, DU COBALT ET DU NICKEL

Dans ces quatre cas, les composés sont grillés à 800°C en creuset de porcelaine. Les oxydes ainsi obtenus sont attaqués par de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, permettant la séparation de Nb_2O_5 qui est insoluble, alors que les autres oxydes le sont. Nb_2O_5 est recueilli sur filtre sans cendres et calciné à 900°C comme précédemment. Le filtrat est dosé différemment suivant le cas.

a) CAS DU MANGANESE :

Le dosage s'effectue en milieu ammoniac aqueux et tartrate double de sodium et de potassium par l'E.D.T.A.. Le pH doit se situer entre 9,5 et 13. On additionne d'un peu d'acide ascorbique qui joue le rôle de réducteur. L'indicateur est le "tampon indicateur" Merck. Le passage de la coloration rouge à une coloration verte marque la fin du dosage.

b) CAS DU FER :

Le filtrat est évaporé presque à sec pour éliminer l'acide chlorhydrique. Le pH devant être compris entre 2 et 3, on lui ajoute un mélange acide acétique-acétate de sodium, puis quelques cristaux de persulfate de sodium de manière à faire passer tout le fer à l'état de fer III. Le fer est alors dosé par une solution d'E.D.T.A. en présence d'acide salicylique à 1 % dans l'alcool qui sert d'indicateur. La fin du dosage est marquée par un passage de la coloration du pourpre au jaune.

c) CAS DU COBALT ET DU NICKEL :

Le filtrat acide est neutralisé par une solution d'ammoniac aqueux. Le dosage est effectué avec de l'E.D.T.A. en présence de murexide comme indicateur. Le pH doit se situer entre 5 et 7 pour le cobalt et être supérieur à 10 pour le nickel. La fin du dosage est marqué par le virage du jaune orangé au violet.

4°) DOSAGE DU SOUFRE

Les composés sont attaqués par un mélange K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2O_2 en tubes scellés portés à 450°C. Cette fusion alcaline permet l'obtention des sulfates et sulfures alcalins. Les produits sont ensuite additionnés d'eau oxygénée

bouillante à 20 volumes en milieu ammoniacal, ce qui permet d'oxyder les sulfures en sulfates. Les sulfates sont précipités à l'état de BaSO_4 par addition en milieu chlorhydrique d'une solution de chlorure de baryum, maintenue à douce ébullition, afin d'obtenir une meilleure granulométrie. Après filtration sur filtre sans cendres et lavage à l'eau bouillante, BaSO_4 est ensuite porté à 800°C et pesé.

Mais il s'est quelquefois avéré nécessaire de contrôler la composition de chaque cristal susceptible d'être étudié aux rayons X. Il nous est en effet arrivé d'obtenir des cristaux de teneur en métal M différente au sein d'une même préparation (nous reviendrons ultérieurement sur le mode d'obtention de ces monocristaux). Le contrôle fut alors effectué à la microsonde de Castaing.

5°) DOSAGE A LA MICROSONDE DE CASTAING

L'échantillon à analyser, qui dans notre cas est un monocristal, reçoit un faisceau focalisé d'électrons, il joue le rôle d'anticathode. L'impact des électrons donne naissance à un fond continu et à un rayonnement X contenant les radiations caractéristiques des divers éléments présents dans l'échantillon. L'analyse quantitative est également possible et rapide.

Ces analyses chimiques et physiques ne suffisent pas à elles seules à caractériser les différentes phases obtenues. Nous avons alors suivi l'évolution de ces systèmes par voies densitométrique et cristallographique. Les mesures de densité ont été effectuées selon le procédé basé sur la poussée exercée par un fluide (4). L'étude radiocristallographique consiste en une caractérisation des phases obtenues et une observation de l'évolution des paramètres par la réalisation de diagrammes à la chambre de Guinier.

CHAPITRE II

ETUDE GENERALE DES SYSTEMES $M_x\text{NbS}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Des dérivés $M_{0,33}\text{NbS}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) de symétrie hexagonale ont été obtenus par J.M. VAN DEN BERG (5). Par ailleurs EIBSCHUTZ, HERMON et SHTRIKMAN (6) signalent la formation de phases MNb_2S_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) auxquelles ils attribuent une structure orthorhombique de type berthiérite (FeSb_2S_4). Les spectres de poudre ont servi de base pour ces résultats. Une première observation portant sur le comportement du titane vis à vis du disulfure $2s\text{-NbS}_2$ nous a montré la complexité du problème. Nous avons alors entrepris une étude systématique des différents systèmes $M_x\text{NbS}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) avec $0 < x \leq 1$ dans le double but :

- de vérifier si la phase $M_{0,33}\text{NbS}_2$ de J.M. VAN DEN BERG est isolée ou bien s'il s'agit d'une composition particulière au sein d'un vaste domaine d'existence. Dans ce dernier cas, la connaissance précise de la limite pour x est capitale, car une valeur $x < 1$ peut traduire un phénomène de "saturation électronique" de la structure d'accueil, compte tenu du fait que la saturation cristallographique correspond à $x = 1$. Le nombre de sites vides disponibles rend en effet théoriquement possibles des compositions MNbS_2 .

- de situer les phases MNb_2S_4 ($M_{0,50}\text{NbS}_2$), dont la maille serait orthorhombique, par rapport à celles, hexagonales, en $M_{0,33}\text{NbS}_2$. Une discontinuité entre elles pourrait signifier une évolution vers une forme NiAs à lacunes ordonnées.

I - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES DIVERS SYSTÈMES

Pour des raisons de commodité, nous exposerons les résultats obtenus

dans le cas du système Ti-NbS_2 , puis ceux des systèmes V-NbS_2 , Cr-NbS_2 , Mn-NbS_2 et enfin Fe-NbS_2 , Co-NbS_2 , Ni-NbS_2 .

1°) SYSTEME Ti-NbS_2

L'examen des échantillons titane pulvérulent -NbS_2 (2s) finement broyés et pastillés, soumis à plusieurs cycles de chauffe de 48 heures à 1050°C , montre par diffraction X une analogie structurale certaine avec la maille NbS_2 (2s) pour les dérivés riches en titane, notamment entre les compositions $\text{Ti}_{0,33}\text{NbS}_2$ et $\text{Ti}_{0,50}\text{NbS}_2$, mais révèle la complexité du système vers les faibles teneurs. Afin de reconnaître les différents domaines d'homogénéité du système, nous avons d'abord étudié la variation de la densité des échantillons correspondant à des teneurs en métal comprises entre 0 et 1. La figure (3) rend compte de la variation $d = f(x)$ observée.

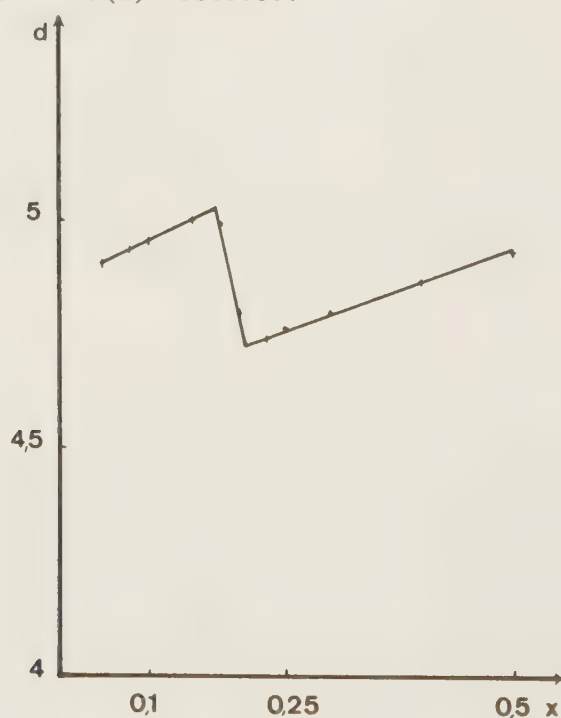


Fig. 3.- Courbe $d = f(x)$. cas du système Ti-NbS_2 .

Cette courbe suggère l'existence de deux domaines d'homogénéité s'étendant sur des plages de composition que nous avons précisées et séparés par une région biphasée. Des cassures nettes permettent en effet de préciser les limites de la zone biphasée : l'une est en même temps la limite supérieure de la phase I ($x = 0,17$) que nous identifierons par la suite comme étant la phase rhomboédrique, et l'autre la limite inférieure de la phase II ($x = 0,21$), hexagonale.

Nous avons alors étudié à la chambre de Guinier un grand nombre d'échantillons relatifs aux deux domaines d'homogénéité Ti_xNbS_2 et au domaine biphasé.

Pour les teneurs $x > 0,21$, les spectres sont indexables par référence à NbS_2 -2s, mettant ainsi en évidence l'identité structurale de nos produits avec les phases $M_{0,33}NbS_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) de J.M. VAN DEN BERG. Seule une étude de la variation du paramètre c avec la teneur x nous a permis de préciser la limite supérieure de cette phase; le paramètre c croît en effet de façon continue et dans des proportions notables ($c = 12,295 \text{ \AA}$ pour $Ti_{0,21}NbS_2$, $c = 12,643 \text{ \AA}$ pour $Ti_{0,50}NbS_2$) alors que a ne varie pas. Pour $x > 0,50$, le paramètre c demeure constant; nous pouvons donc conclure à la limite d'insertion $x = 0,50$. Pour cette phase, la pénétration du titane entre les feuillets successifs NbS_2 affecte essentiellement le paramètre c (fig. 4) et s'accompagne d'une exaltation Δc maximum pour $x = 0,50$ ($c_{NbS_2} = 11,89 \text{ \AA}$, $c_{Ti_{0,50}} = 12,643 \text{ \AA}$). Les tableaux I, II, III de l'annexe rendent compte des spectres de NbS_2 , $Ti_{0,25}NbS_2$, $Ti_{0,33}NbS_2$ et $Ti_{0,50}NbS_2$.

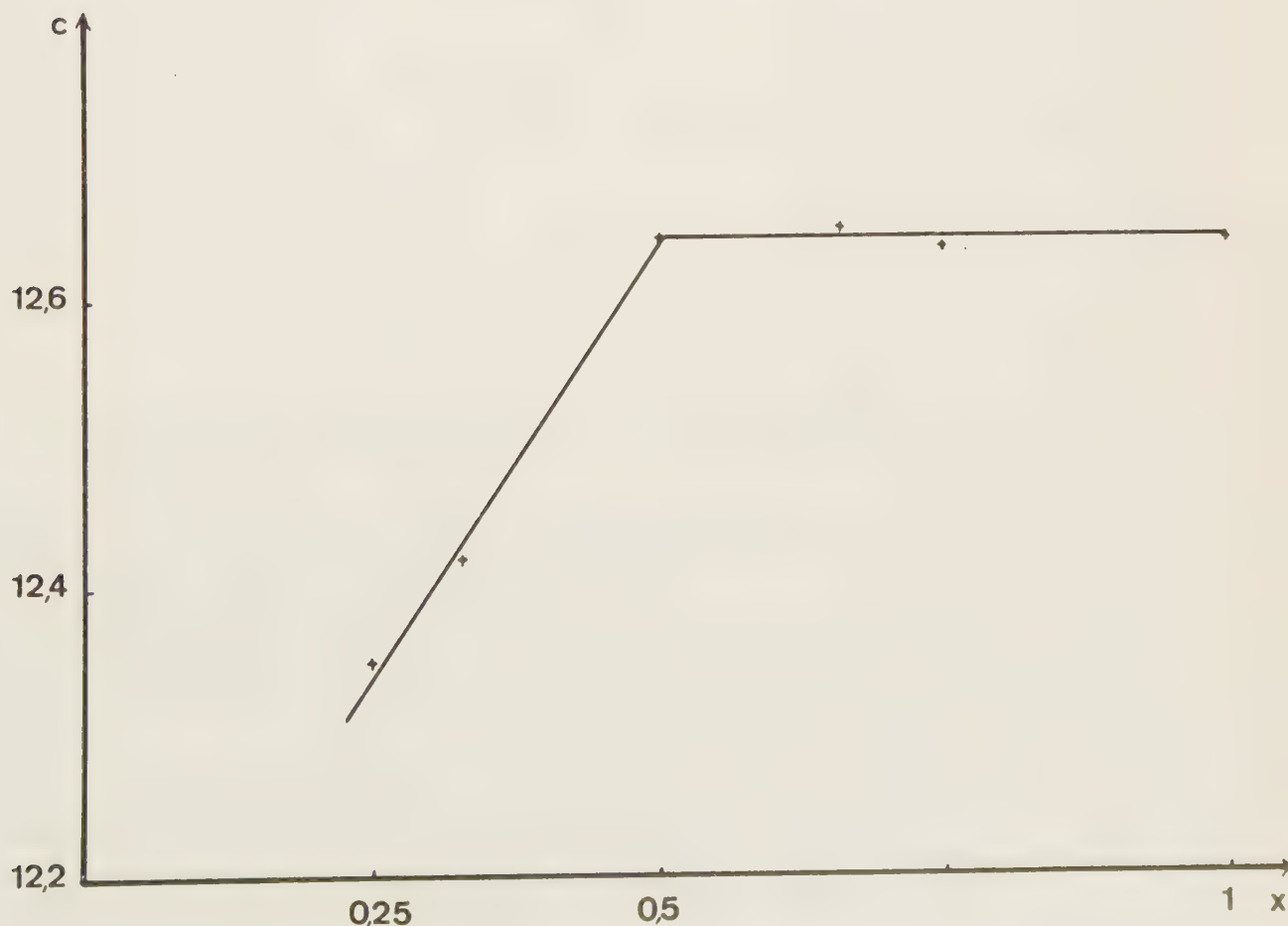


Fig. 4. - Allure de la variation du paramètre c avec x . Cas du système $Ti-NbS_2$.

Pour les faibles teneurs $x < 0,17$ les spectres de Guinier (tableau XVI de l'annexe) sont interprétables sur la base de la forme 3s de NbS_2 . Le paramètre a est ici encore constant ($a = 3,329 \text{ \AA}$ pour $\text{Ti}_{0,15}\text{NbS}_2$) tandis que le paramètre c varie de façon inattendue puisqu'il décroît à mesure que x croît (c passe de $17,86 \text{ \AA}$ pour $x = 0,05$ à $17,76 \text{ \AA}$ pour $x = 0,15$). Les valeurs correspondantes pour NbS_2 , 3s sont $a = 3,33 \text{ \AA}$, $c = 17,81 \text{ \AA}$. Le premier effet de l'insertion est donc bien une exaltation mais il est suivi de contraction. Nous pouvons donc penser qu'à un effet d'ordre géométrique responsable de l'augmentation de c , s'oppose un effet d'ordre électrique d'autant plus important que la teneur en métal M est plus grande. La figure(5) donne les évolutions $c = f(x)$ pour Ti_xNbS_2 ($x < 0,17$).

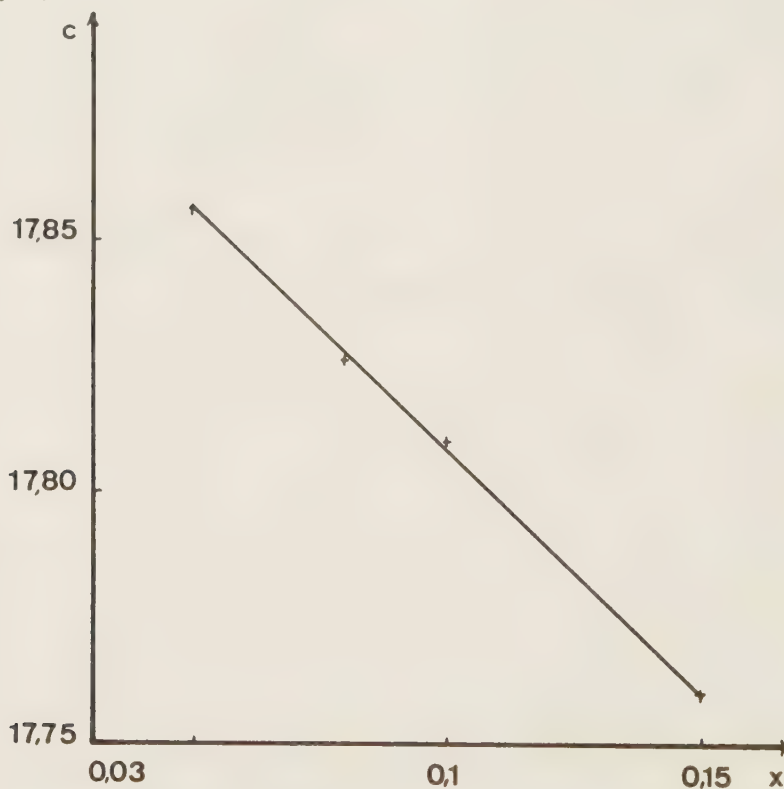


Fig.5.- Evolution du paramètre c avec x pour la phase rhomboédrique du système Ti-NbS_2

Ces résultats sont en accord avec ceux annoncés par KADIJK et JELLINEK (3) lors de l'étude du système $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$. Les mêmes observations ont été faites par HUISMAN et JELLINEK pour les phases $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (7).

Un large domaine biphasé sépare les deux phases rhomboédrique et hexagonale. Mais l'extrapolation de la courbe $d = f(x)$ à $x = 0$ ne permet pas de

retrouver la valeur de la densité de la forme 3s de NbS_2 , valeur que nous avons déterminée expérimentalement pour chaque série de préparations. L'existence d'un nouveau domaine biphasé entre 3s- NbS_2 et M_xNbS_2 rhomboédrique est donc possible. Cependant la précision des techniques mises en oeuvre ne nous a pas permis de donner des résultats en toute certitude pour $x < 0,05$. L'obtention d'un édifice de type rhomboédrique pour les faibles teneurs en titane est à rapprocher du fait que NbS_2 cristallise toujours dans cette forme chaque fois que le niobium utilisé à sa préparation n'est pas de haute pureté.

2°) SYSTEMES V-NbS_2 , Cr-NbS_2 , Mn-NbS_2

Nous avons appliqué les méthodes d'études précédentes à des produits V_xNbS_2 , Cr_xNbS_2 , Mn_xNbS_2 préparés à 1050°C ; le pastillage ne s'est pas avéré indispensable cette fois.

Nous avons pu reconnaître pour ces trois systèmes, deux phases : l'une rhomboédrique, l'autre hexagonale, identifiées par l'étude des spectres de Guinier. Elles sont séparées par une région biphasée dont les limites inférieure ($x = 0,05$) et supérieure ($x = 0,10$) sont les mêmes dans les trois cas. La figure (6) donne les différentes courbes $d = f(x)$ obtenues pour chaque métal M.

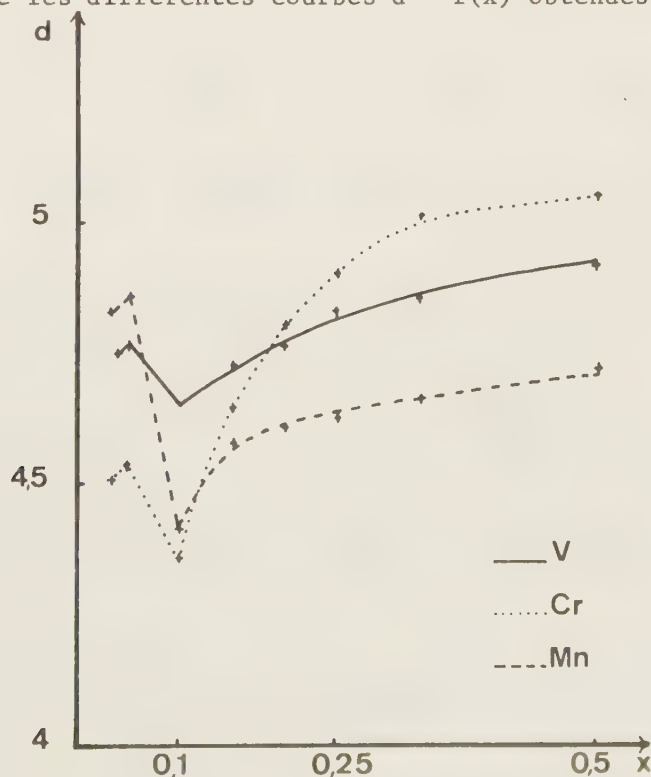


Fig. 6. - Courbes $d = f(x)$ pour les systèmes V-NbS_2 , Cr-NbS_2 , Mn-NbS_2 .

L'étude de l'évolution des paramètres c permet de fixer avec certitude la teneur maximum en métal inséré à $x = 0,50$. La figure (7) correspond à ces différents résultats.

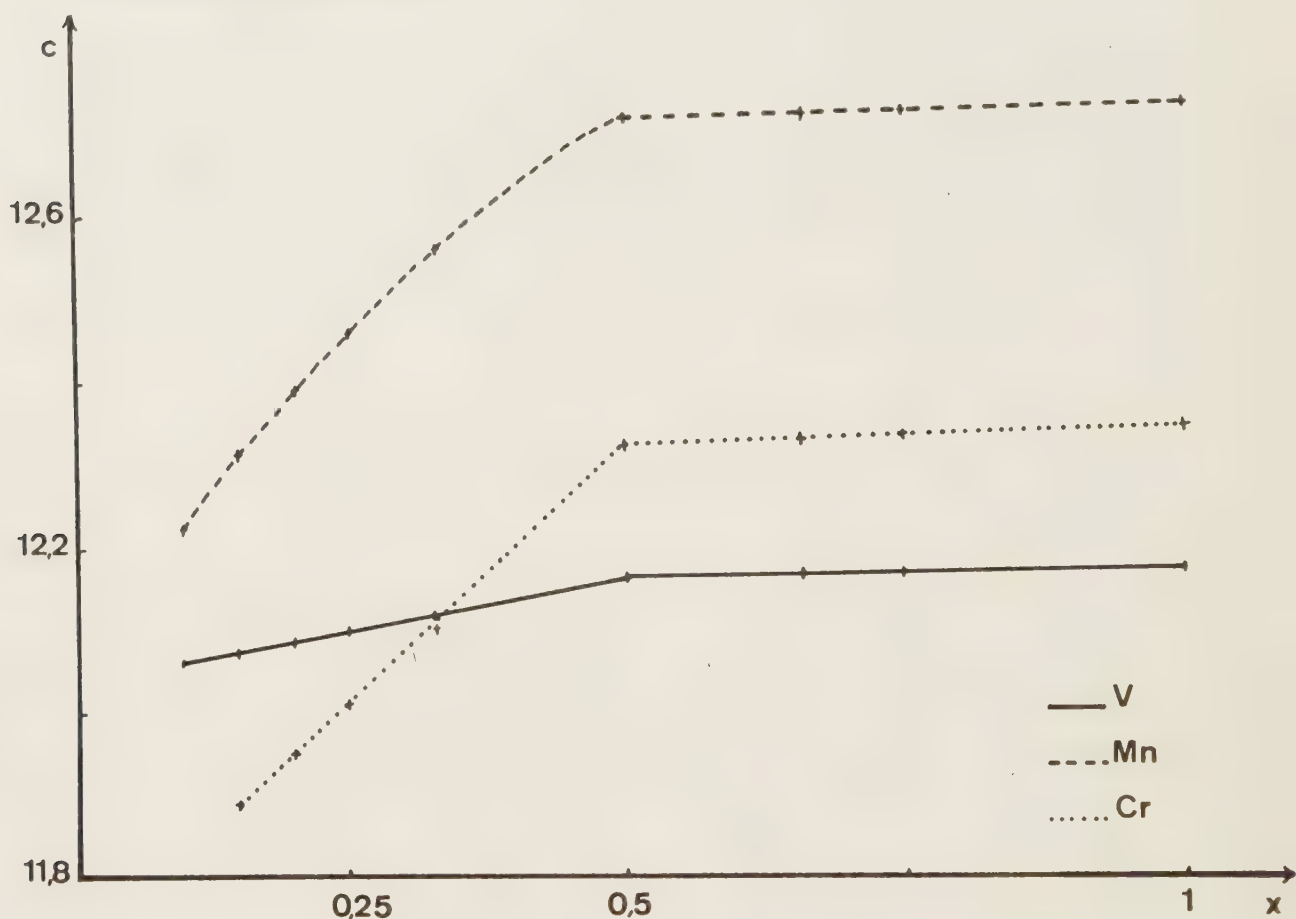


Fig. 7. - Allure de la variation du paramètre c avec x pour les systèmes $V-NbS_2$, $Cr-NbS_2$, $Mn-NbS_2$.

Ceci nous permet d'infirmar l'existence d'une phase $Mn_{0,50}NbS_2$ (soit $MnNb_2S_4$) à maille orthorhombique, de type berthiérîte, et de conclure à l'isotypie probable de nos dérivés de composition $M_{0,33}NbS_2$ avec ceux obtenus par VAN DEN BERG pour le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel. Des raies de surstructure très fines ont pu être observées pour les compositions en $M_{0,25}NbS_2$ et $M_{0,33}NbS_2$. Ces raies sont indexables en considérant une surstructure du type $a = 2a'$, $c = c'$ dans le premier cas et $a = a'\sqrt{3}$, $c = c'$ dans le second.

Ceci suggère une disposition ordonnée du métal M inséré, non pas selon l'axe c , mais normalement à celui-ci; par contre, aucune indication concernant

l'existence possible d'un état ordonné en $M_{0,50}NbS_2$ n'a pu être obtenue (tableaux IV, V, VI, VII, VIII, IX de l'annexe).

3°) SYSTEMES $Fe-NbS_2$, $Co-NbS_2$, $Ni-NbS_2$

Dans ces trois cas, les réactions avec NbS_2 se sont avérées infiniment plus faciles, menant à des produits de réaction bien homogènes; nous avons pu alors réaliser des études portant sur de très faibles teneurs en fer, cobalt et nickel ($x < 0,01$).

On retrouve dans ces systèmes, étudiés à $1050^\circ C$, les caractères essentiels des systèmes précédents. Les lois de variation de la densité (fig.8) manifestent l'existence des deux phases, rhomboédrique et hexagonale; par contre, la limite inférieure du domaine biphasé qui sépare les deux régions monophasées est devenue $x = 0,03$ et la limite supérieure est différente pour le cobalt ($x = 0,05$) de celle du fer et du nickel (0,10).

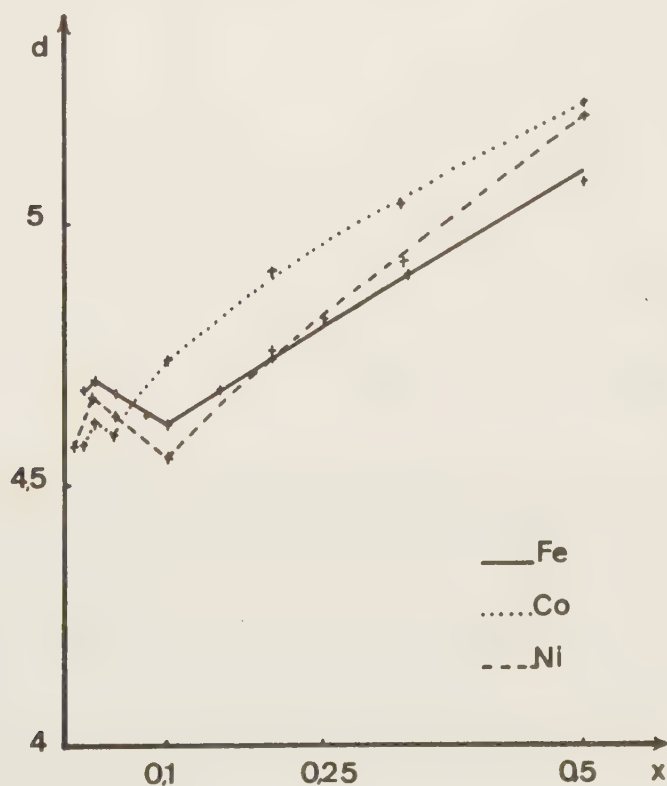


Fig. 8 .- Courbes $d = f(x)$. Cas des systèmes $Fe-NbS_2$, $Co-NbS_2$, $Ni-NbS_2$.

Au-delà de la limite $x = 0,50$, déterminée comme pour les autres systèmes $M\text{-NbS}_2$ à l'aide de la courbe de la variation de c en fonction de x (fig. 9) se manifeste un dernier domaine biphasé $\text{Fe-Fe}_{0,50}\text{NbS}_2$, $\text{Co-Co}_{0,50}\text{NbS}_2$, $\text{Ni-Ni}_{0,50}\text{NbS}_2$.

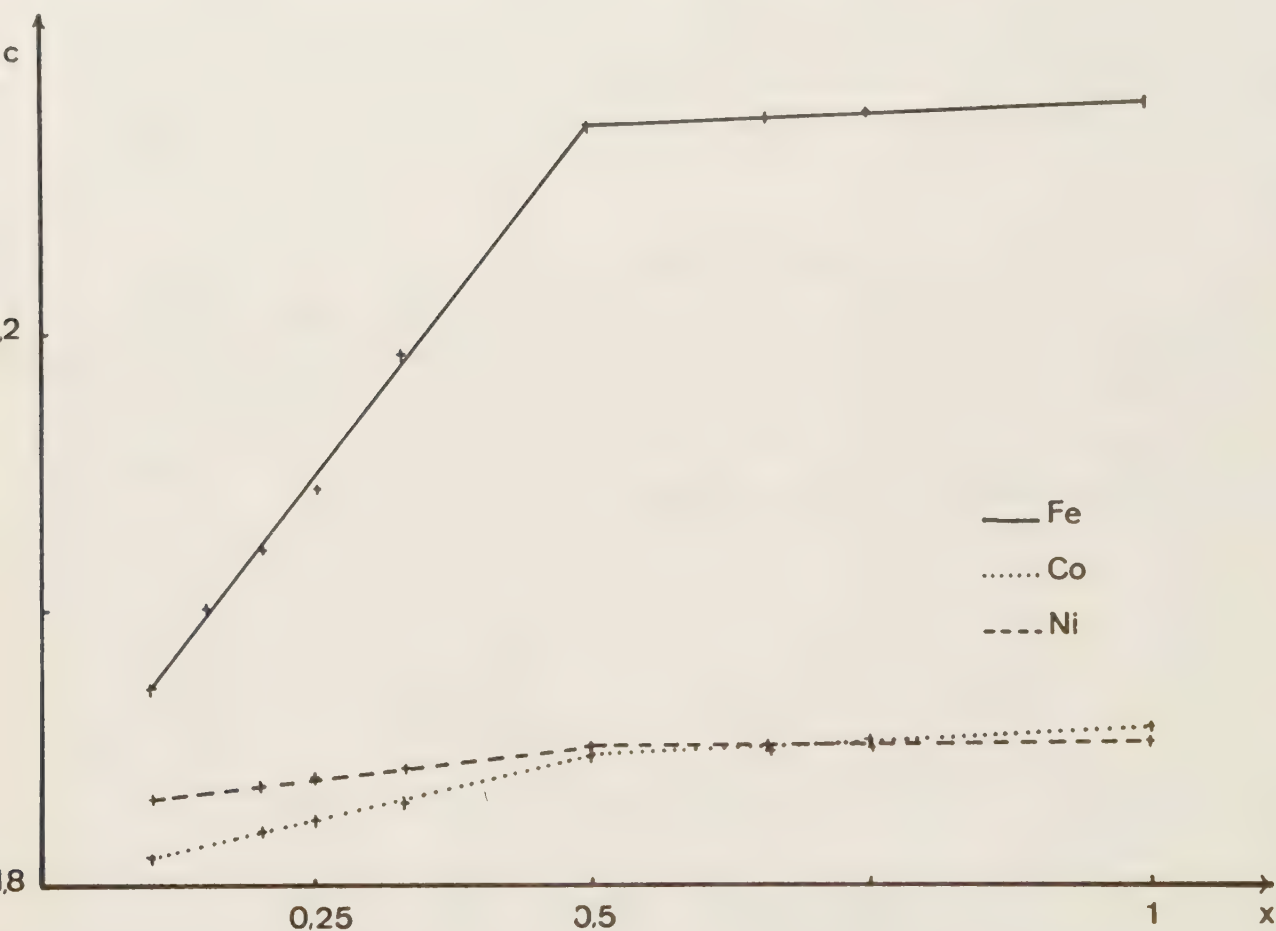


Fig. 9.- Allure de la variation du paramètre c avec x pour les systèmes Fe-NbS_2 , Co-NbS_2 , Ni-NbS_2 .

Les tableaux X, XI...XIV, XV de l'annexe rendent compte des diagrammes de poudre relatifs aux compositions $M_{0,25}\text{NbS}_2$ et $M_{0,33}\text{NbS}_2$. Un ordre $2a'$, c et un ordre $a'\sqrt{3}$, c sont à considérer respectivement dans le premier et dans le second cas. Pour les compositions $M_{0,20}\text{NbS}_2$, on peut observer les raies de la surstructure $M_{0,25}$. Ceci suggère l'occupation statistique possible par l'élément M des sites de la surstructure $M_{0,25}\text{NbS}_2$.

4°) ETUDE PARTICULIERE DE LA REGION $0,25 < x < 0,33$

Le système dérivé du manganèse a conduit à l'observation de surstructures pour les compositions particulières $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$ et $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$. Le même phénomène s'est reproduit avec fer, cobalt, nickel. En effectuant des refroidissements lents ($45^\circ/\text{heure}$) nous avons pu obtenir les formes ordonnées analogues pour le titane, le vanadium et le chrome.

L'apparition de surstructures correspond à une stabilité thermodynamique particulière (8) et on peut se poser la question de savoir si le passage $\text{M}_{0,25}\text{NbS}_2 - \text{M}_{0,33}\text{NbS}_2$ n'est pas en fait discontinu. Il est certain que, au moins pour les mesures densitométriques, les valeurs expérimentales trouvées ne permettent pas de répondre à cette question, la différence entre $\text{M}_{0,25}\text{NbS}_2$ et $\text{M}_{0,33}\text{NbS}_2$ ne portant que sur un ordre différent d'occupation d'un même type de site par un même élément.

Nous avons multiplié alors les préparations et les refroidissements très lents pour des échantillons de compositions comprises entre $x = 0,25$ et $x = 0,33$. Les études X faites ensuite sur ces produits nous permettent de conclure à l'existence d'un domaine biphasé. La figure 10 rend compte des valeurs du paramètre c dans ce petit domaine en fonction de x (affinage par la méthode de Thewlis).

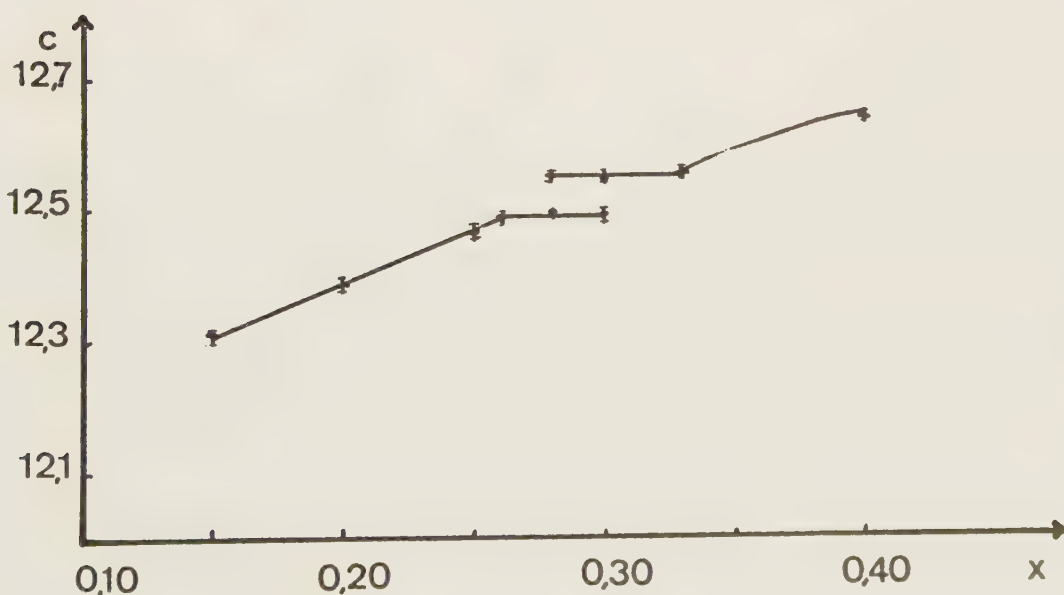


Fig. 10.- Variation du paramètre c pour $0,25 < x < 0,33$.

Les systèmes $M-NbS_2$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) sont donc infiniment plus riches que ne l'indiquent les résultats antérieurement connus. Notre apport se situe à deux niveaux :

- il existe dans ces systèmes deux domaines structuraux : un domaine rhomboédrique, type 3s, pour les taux d'insertion les plus faibles, un domaine hexagonal, type 2s, pour les valeurs plus élevées de x .

- le domaine hexagonal recouvre deux phases dont chacune peut mener à des types d'ordre différents : un ordre $2a', c'$ pour $x \leq 0,25$, un ordre $a'\sqrt{3}, c'$ pour $x \geq 0,33$. Ces types d'ordre existent pour des valeurs de x différentes des valeurs "idéales" 0,25 et 0,33, ce qui suggère soit la création de lacunes statistiques sur les sites de la structure dans le premier cas ($x < 0,25$), soit l'occupation statistique d'autres sites que ceux de la surstructure dans le second cas.

Nous signalions au début de ce travail la différence de comportement, vis à vis de niobium excédentaire, du disulfure de niobium et du diséléniure correspondant, il semble qu'elle soit fondamentale. En effet, qu'il s'agisse du niobium ou d'un élément de transition de la première période, la limite d'occupation par le réseau d'accueil NbX_2 est toujours plus faible dans le cas du dérivé sélénié que dans celui du dérivé sulfuré : J. ROUXEL, A. MEERSCHAUT et M. SPIESSER ont montré (9, 10) qu'elle est de 0,33 pour les composés $M_x NbSe_2$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) alors qu'elle passe à 0,50 pour le réseau sulfuré, (KADIJK et JELLINEK (3) ont établi l'existence de domaines $Nb_{1+x}S_2$ et $Nb_{1+x}Se_2$ avec pour valeurs maximum de x respectivement 0,43 et 0,29). Les lois de variation des paramètres a et c sont les mêmes pour les systèmes $M-NbS_2$ et $Nb_{1+x}S_2$ d'une part, $M-NbSe_2$ et $Nb_{1+x}Se_2$ d'autre part.

II - ÉTUDE STRUCTURALE

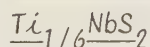
Il existe une grande analogie entre les spectres de Guinier, obtenus pour chacun de nos dérivés, et ceux des deux variétés du disulfure de niobium qui s'y rapportent; on pouvait donc espérer mettre en évidence une occupation progressive de certains sites cationiques libres, privilégiés, des deux structures 2s et 3s de NbS_2 et rendre compte ainsi de l'évolution des paramètres cristallographiques observés dans chaque domaine monophasé. Nous avons alors tenté la préparation de monocristaux pour des compositions susceptibles de conduire à une distribution ordonnée du métal inséré dans la maille NbS_2 , en mettant en oeuvre l'élément M dans un rapport simple par rapport à ce disulfure.

1°) OBTENTION DE MONOCRISTAUX

Nous avons opéré par "transport sous pression d'iode". Cet agent de transport est ajouté à raison de $5\text{mg}/\text{cm}^3$ aux échantillons M_xNbS_2 placés dans de longs tubes de silice dont on scelle, sous vide, l'extrémité libre. La poudre est placée dans la partie chaude du tube (1050°C); au bout de quinze jours on observe dans la partie froide de beaux cristaux brillants ayant la forme de plaquettes hexagonales pouvant atteindre 2 à 3 mm de diamètre (900°C).

La composition des cristaux a été vérifiée par analyse à la microsonde de Castaing. Dans le cas de la phase la plus riche en élément M, le chauffage d'échantillons M_xNbS_2 avec $x < 0,25$ conduit à la formation de cristaux $\text{M}_{0,25}\text{NbS}_2$ et à une phase M_xNbS_2 appauvrie en métal M. Entre $x = 0,25$ et $x = 0,33$, on obtient des cristaux en $\text{M}_{0,25}\text{NbS}_2$; le transport de compositions M_xNbS_2 avec $x > 0,33$, voire même d'échantillons $\text{M}_{0,50}\text{NbS}_2$, mène systématiquement à des cristaux en $\text{M}_{0,33}\text{NbS}_2$; il ne nous a jamais été possible d'en préparer de plus riches en élément M.

2°) ÉTUDE STRUCTURALE DE LA PHASE RHOMBOÉDRIQUE : STRUCTURE ORIGINALE DE



Le vaste domaine d'existence de la phase rhomboédrique pour le système Ti-NbS_2 nous a incité à tenter la préparation de monocristaux Ti_xNbS_2 , avec $x \leq 0,17$; un résultat positif a pu être obtenu pour la composition $\text{Ti}_{1/6}\text{NbS}_2$

($\text{Ti}_{0,16}\text{NbS}_2$) selon le mode opératoire décrit précédemment. Aucune raie de surstructure n'ayant été observée sur les diagrammes de poudre, il s'avérerait intéressant de déterminer dans quelle mesure nous avons une continuité structurale entre le disulfure de niobium, forme 3s, et $\text{Ti}_{0,16}\text{NbS}_2$.

Dans ce but, une première étude cristallographique a été réalisée sur chambre de Laue, de Buerger et de Weissenberg. Elle nous a permis de montrer la conservation de la symétrie trigonale du réseau de départ (NbS_2 -3s) et de préciser les paramètres de la maille élémentaire (décrite dans le système hexagonal) :

$$\begin{aligned} a &= 3,329 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 17,76 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

soit en description rhomboédrique :

$$\begin{aligned} l &= 6,224 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA} \\ \alpha &= 31^\circ \pm 05' \end{aligned}$$

L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches, dans une description hexagonale, ne permet de relever aucune condition d'existence autre que $-h + k + l = 3n$, le groupe de Laue étant $\bar{3}m$, les groupes spatiaux possibles sont : $R3_2$, $R3m$, $R\bar{3}m$. La densité mesurée ($d = 4,73$) implique la présence de trois groupements formulaires $\text{Ti}_{1/6}\text{NbS}_2$ par maille élémentaire (hexagonale), ($d_{\text{calc}} = 4,83$).

Une étude structurale complète a ensuite été faite sur un diffractomètre "Nonius" CAD 3, et un balayage de type ω . A partir d'un cristal assimilable, en première approximation, à une sphère de rayon $R = 0,15 \text{ mm}$, nous avons enregistré 1162 intensités diffractées, dans un domaine de θ compris entre 4° et 60° , la longueur d'onde employée est celle du molybdène, $K_{\alpha} \text{ . } \sigma$ (I) désignant l'écart-type, toutes les taches pour lesquelles $\sigma(I)/I$ est supérieur à 0,5, ont été éliminées; compte tenu des réflexions équivalentes, nous avons donc gardé 250 réflexions indépendantes non nulles pour le calcul d'affinement.

La structure a été déterminée à l'aide de Patterson tridimensionnelle.

Des Patterson-différences ont été utilisées afin de mettre en évidence le titane dont la contribution à la diffraction X est très faible. L'analyse de ces fonctions, très semblables à celles de $3s-NbS_2$ nous conduit à choisir le même groupe spatial : R3m. Le cliché représente la projection de la fonction de Patterson sur le plan xoz effectuée au photosommateur de Von Eller. Tous les atomes ont été placés en :

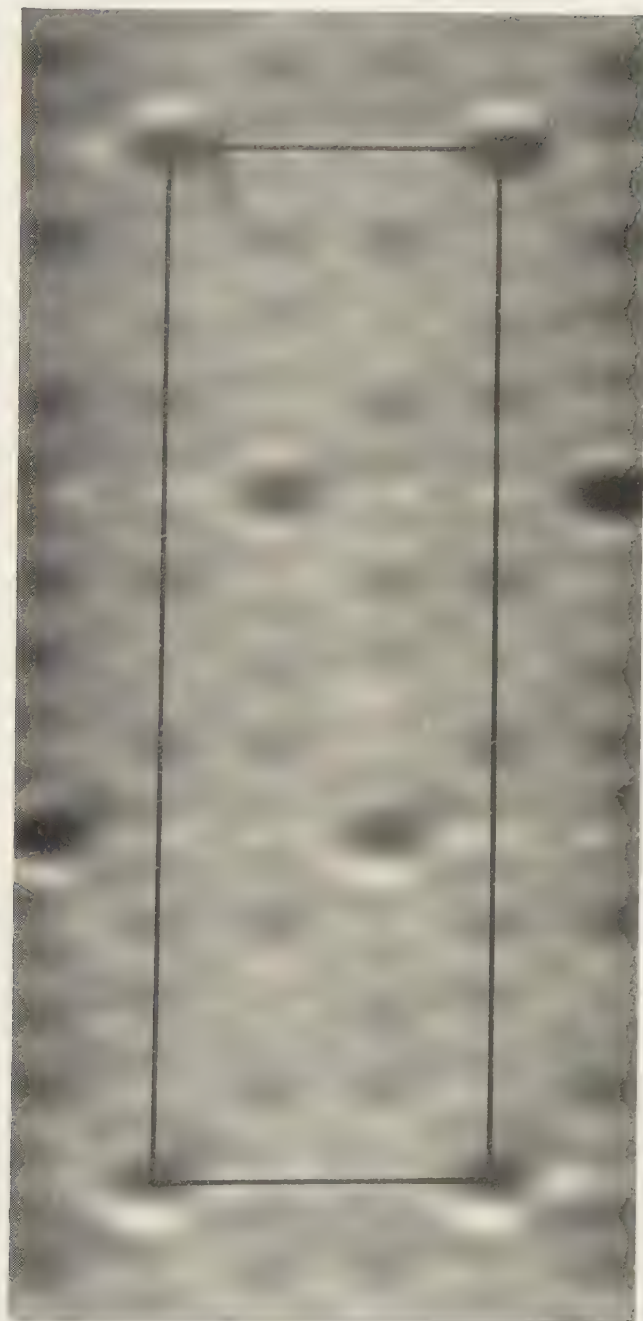
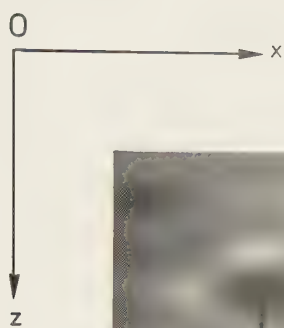
- 1 (a) en description rhomboédrique, c'est à dire 3 (a) en description hexagonale, la symétrie de site de chaque atome est alors C_{3v} .

Les paramètres atomiques et les facteurs de température anisotropes ont alors été affinés, selon le schéma de pondération d'Ibers, en utilisant une méthode de moindre carré (programme SFLS-5) (11) : le facteur de reliabilité ainsi obtenu ($R = 0,045$) et la cohérence des résultats, justifient le choix du groupe spatial.

Les tableaux I et II donnent respectivement les coordonnées réduites des atomes et les facteurs anisotropes de température.

	x	y	z
Nb ₁	0,0	0,0	0,0
Nb ₂	0,3333	0,6666	0,6666
Nb ₃	0,6666	0,3333	0,3333
S ₁	0,0	0,0	0,2457 (2)
S ₂	0,3333	0,6666	0,9124 (2)
S ₃	0,6666	0,3333	0,5790 (2)
S ₄	0,0	0,0	0,4208 (2)
S ₅	0,3333	0,6666	0,0875 (2)
S ₆	0,6666	0,3333	0,7541 (2)
Ti ₁	0,0	0,0	0,8208 (7)
Ti ₂	0,3333	0,6666	0,4874 (7)
Ti ₃	0,6666	0,3333	0,1541 (7)

TABLEAU I - Coordonnées réduites (système d'axes hexagonaux).



Cliché A $\text{Ti } \frac{1}{6} \text{NbS}_2$

Projection de la fonction de Patterson
sur le plan xOz

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Nb	0,0141 (3)	0,0141 (3)	0,141 (3)	-0,0066 (1)	-0,0066 (1)	-0,0066 (1)
S _I	0,0166 (7)	0,0166 (7)	0,0166 (7)	-0,0076 (4)	-0,0076 (4)	-0,0076 (4)
S _{II}	0,0229 (9)	0,0229 (9)	0,0229 (9)	-0,0109 (5)	-0,0109 (5)	-0,0109 (5)
Ti	0,0125 (23)	0,0125 (23)	0,0125 (23)	-0,0060 (14)	-0,0060 (14)	-0,0060 (14)

TABLEAU II - Facteurs de température.

La description de la maille selon le plan $11\bar{2}0$ (fig. 11) nous montre que la structure de la phase $\text{Ti}_{1/6}\text{NbS}_2$ dérive directement de celle de NbS_2 forme 3s; le titane en occupe statistiquement les sites octaédriques libres situés entre les prismes $\{\text{NbS}_6\}$. Le niobium se situe exactement au centre du prisme droit à base triangulaire décrit par les six atomes de soufre $\{\text{NbS}_{1a} = \text{NbS}_{2a} = 2,472 (2) \text{ \AA}\}$, la symétrie du groupement $\{\text{NbS}_6\}$ demeure donc D_{3h} , comme dans NbS_2 , 3s; par contre le titane ne se trouve pas exactement au centre de l'octaèdre formé par les six atomes de soufre voisins $\{\text{TiS}_{2a} = 2,518 (8) \text{ \AA}, \text{TiS}_{3a} = 2,258 (7) \text{ \AA}\}$; la symétrie du groupement $\{\text{TiS}_6\}$ reste celle du site : C_{3v} . La figure 12 fait apparaître angles et distances dans le prisme droit à base triangulaire et dans le pseudooctaèdre $\{\text{TiS}_6\}$; les figures 13, 14 représentent les 2 types de coordinence le tableau III donne les différentes distances Ti-Nb, Ti-S, Nb-S, S-S, Nb-Nb.

Nb-S _{1a} 2,472 (2) Å	S _{1a} -S _{2a} 3,110 (5) Å
Nb-S _{2a} 2,473 (2) Å	S _{2a} -S _{3a} 3,406 (4) Å
TiS _{2a} 2,518 (8) Å	S _{1a} -Nb-S _{1b} 84,6 (2) °
Ti-S _{3a} 2,258 (7) Å	S _{2a} -Nb-S _{2b} 84,6 (2) °
Nb-Ti 3,1811 (1) Å	S _{2a} -Ti-S _{2b} 82,7 (9) °
Nb-Nb=S-S 3,329 (3) Å	S _{3a} -Ti-S _{3b} 94,9 (7) °

TABLEAU III - Distances et angles.

La structure de la phase $\text{Ti}_{1/6}\text{NbS}_2$ peut se décrire en considérant des chaînes formées de prismes $\{\text{NbS}_6\}$ et de pseudo-octaèdres $\{\text{TiS}_6\}$ mettant en commun tantôt une arête, tantôt une face, ces chaînes sont reliées entre elles par des atomes de soufre.

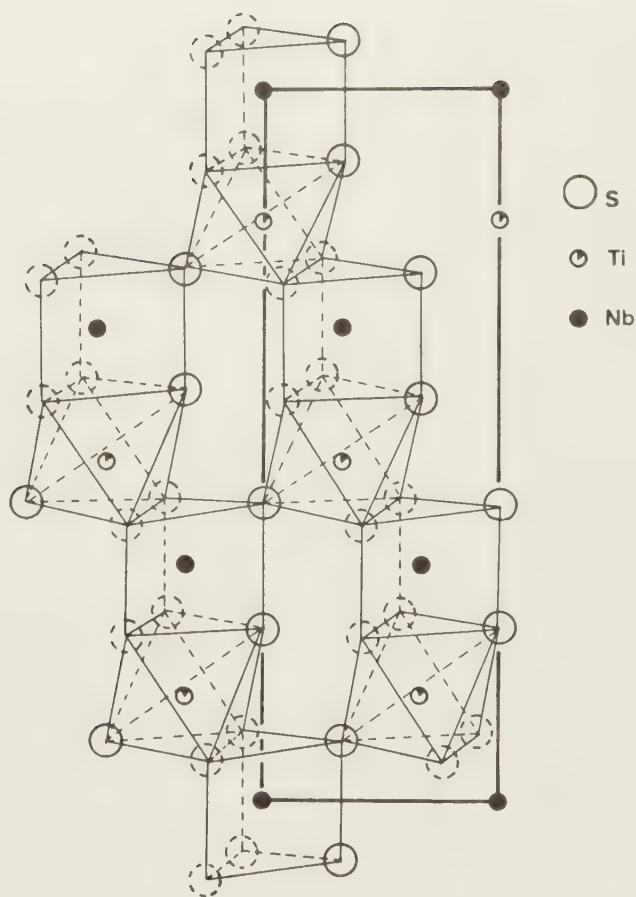


Fig. 11.- Structure de $Ti_{1/6}NbS_2$.

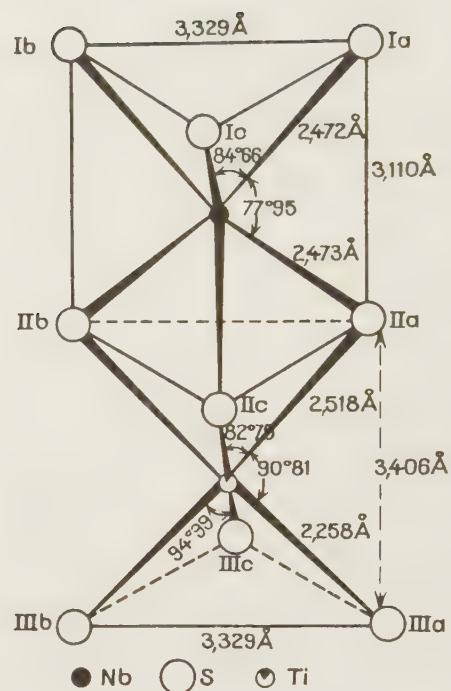


Fig. 12.- Angles et distances dans le prisme droit à base triangulaire $\{NbS_6\}$ et dans le pseudo octaèdre $\{TiS_6\}$

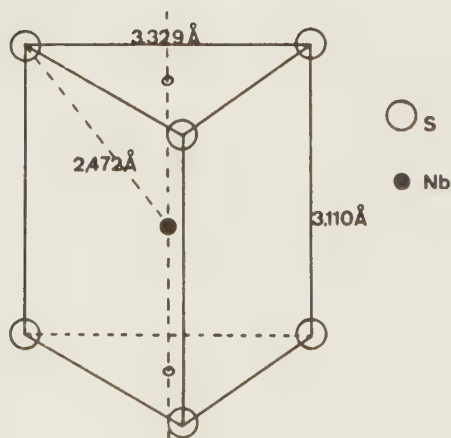


Fig. 13.- Environnement prismatique du niobium

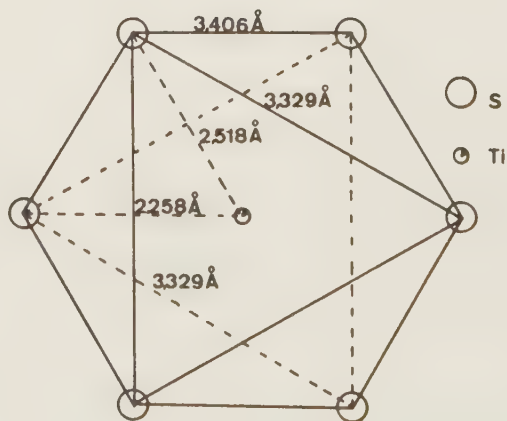


Fig. 14.- Environnement pseudo-octaédrique du titane.

3°) ETUDE DES SURSTRUCTURES $M_{0,25}NbS_2$ ET $M_{0,33}NbS_2$

Les spectres des phases répondant à ces compositions dérivent directement de celui de NbS_2 forme 2s. Les diagrammes de Guinier donnés dans les tableaux VI et VIII de l'annexe font apparaître des surstructures en $2a'$, c' et $a\sqrt{3}$, c' respectivement. En relation avec les résultats obtenus pour $Ti_{1/6}NbS_2$, ceci suggère l'occupation ordonnée par l'élément M de sites octaédriques entre feuillet {S-Nb-S} dans un réseau d'accueil qui serait cette fois de type 2s.

A partir de monocristaux $Mn_{0,25}NbS_2$ et $Cr_{0,33}NbS_2$ (il s'agit des meilleurs échantillons que nous ayons pu obtenir), nous nous sommes d'abord attachés à vérifier la symétrie. L'examen des clichés de Laue par transmission nous a permis de constater le maintien dans les deux cas de la symétrie hexagonale : ceci exclut l'existence possible de faibles distorsions monocliniques, lesquelles ont été fréquemment obtenues dans des systèmes $M'MX_2$ tels que M'_xTiS_2 (12, 13). Après affinage sur spectres de poudre, les paramètres des mailles $Mn_{0,25}NbS_2$ et $Cr_{0,33}NbS_2$ sont regroupés dans le tableau (IV) aux côtés de ceux de toutes les phases $M_{0,25}NbS_2$ et $M_{0,33}NbS_2$.

	0,25		0,33	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
Ti	3,312	12,347	5,743	12,417
V	3,319	12,102	5,739	12,128
Cr	6,644	12,010	5,742	12,097
Mn	6,656	12,459	5,807	12,550
Fe	6,656	12,080	5,751	12,183
Co	6,649	11,848	5,778	11,856
Ni	6,656	11,882	5,755	11,886

TABLEAU IV - Paramètres des phases M_xNbS_2 .

Dans le cas de $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$, l'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches permet de relever l'unique condition : les taches 001 n'existent que pour $l = 2n$, ce qui implique la présence d'un axe 6_3 . Le groupe de symétrie de Laue étant $6/\text{mmm}$, le seul groupe d'espace possible est $\text{P}6_3^{22}$. La densité mesurée, $d = 4,65$, implique la présence de deux motifs MnNb_4S_8 par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 4,73$). L'occupation ordonnée probable par le manganèse des sites octaédriques entre les feuillets $\{\text{S}-\text{Nb}-\text{S}\}$ de la structure d'accueil nous permettait d'envisager les positions atomiques suivantes :

12 S en position (12 i)	x	y	z	
4 S en position (4 f)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z	
6 Nb en position (6 h)	x	2x	$\frac{1}{4}$	(x $\neq \frac{1}{2}$)
2 Nb en position (2 b)	0	0	$\frac{1}{4}$	
2 Mn en position (2 a)	0	0	0	

Le choix de la position (2 a) pour le manganèse devait imposer pour les taches de surstructure la condition d'existence $hkil$ avec $l = 2n$. En fait celle-ci est imparfaitement suivie; ceci pouvait être dû à de faibles déplacements du niobium et du soufre dans notre composé par rapport aux positions idéales que ces atomes avaient dans NbS_2 . Aussi avons-nous conservé cette hypothèse de travail pour commencer notre affinement.

Alors que nous en étions à ce point de notre étude (14) K. ANZENHOFFER et J.J. DE BOER ont publié la structure de MnNb_4S_8 (15). A partir de considérations géométriques, ils ont considéré comme possibles les groupes d'espace : $\text{P}6_3/\text{m}$, $\text{P}6_3^{22}$ et $\text{P}6_3^{\text{mmc}}$; les calculs d'affinements menés dans le groupe $\text{P}6_3/\text{m}$ conduisant au meilleur facteur de fiabilité ($R = 4,5\%$), ce groupe d'espace a été finalement retenu. Les positions atomiques envisagées par ces auteurs ne sont pas fondamentalement différentes des nôtres puisqu'étant :

12 S en (12 i)	x	y	z	
4 S en (4 f)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z	
6 Nb en (6 h)	x	y	$\frac{1}{4}$	
2 Nb en (2 a)	0	0	$\frac{1}{4}$	
2 Mn en (2 b)	0	0	0	dans le groupe $\text{P}6_3/\text{m}$

Les paramètres atomiques et les distances interatomiques qu'ils ont trouvés sont respectivement donnés dans le tableau V et indiquées sur les figures (15) (16) (17); il est à noter que seule, la coordonnée y du niobium en position (6 h) identique, aux écarts types près, à 2x permet tout aussi bien de choisir le groupe $P6_322$ confirmant donc nos hypothèses de travail.

Atomes	Nb (2a)	Nb (6h)	S (12 i)	S (4 f)	Mn (2b)
x	0	0,4941 (3)	0,1683 (3)	$\frac{1}{3}$	0
y	0	- 0,126 (6)	0,3387 (4)	$\frac{2}{3}$	0
z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1261 (2)	- 0,1220 (3)	0
β_{11}	19 (4)	7 (3)	311 (5)	40 (7)	14 (7)
β_{22}	-	8 (3)	26 (4)	-	-
β_{33}	0 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)	0 (2)
β_{12}	-	6 (3)	12 (4)	-	-
β_{13}	-	-	0 (2)	-	-
β_{23}	-	-	- 2 (2)	-	-

TABEAU V - Paramètres atomiques de $MnNb_4S_8$.

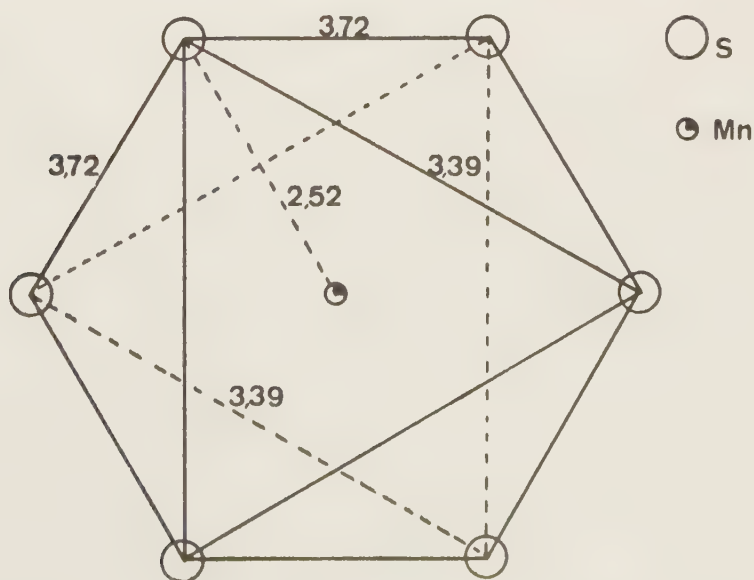


Fig. 15.- Environnement pseudooctaédrique du manganèse.

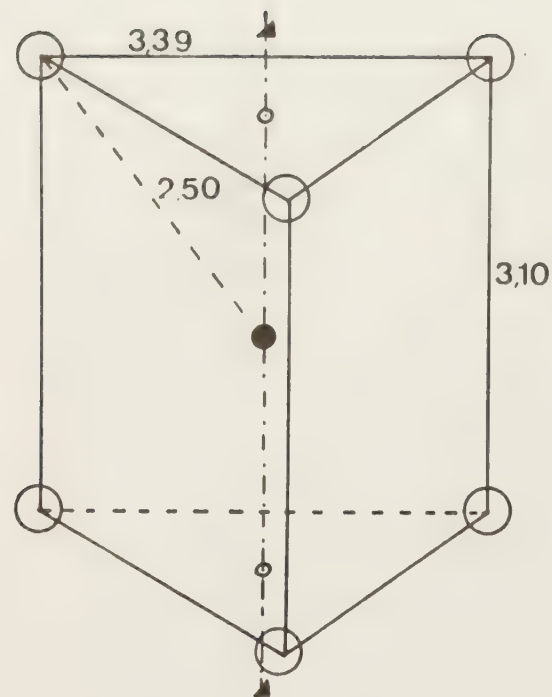


Fig. 16.- Environnement prismatique du niobium (selon Anzenhoffer).

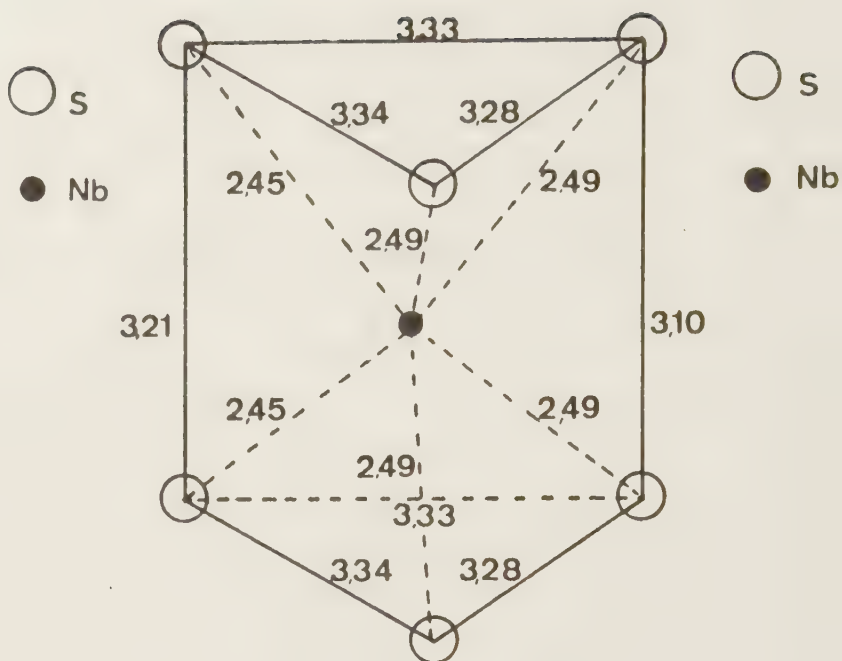


Fig. 17.- Environnement du niobium en position (6 h) (selon Anzenhoffer).

La figure 18 illustre l'ordre en 2a observé.

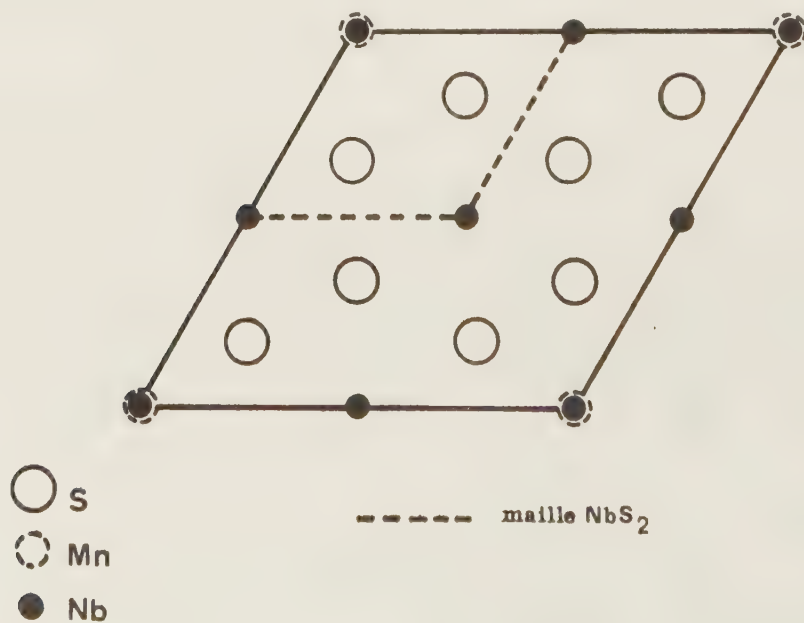


Fig. 18.- Ordre en 2a.

La symétrie du groupement $\{\text{NbS}_6\}$ correspondant au niobium en position (2a) demeure D_{3h} , cependant qu'il y a distorsion de l'environnement sulfuré prismatique du niobium en position (6h). La figure 19 fait apparaître une coupe structurale selon le plan $11\bar{2}0$; elle met en évidence l'existence de chaînes $-\text{Nb}-\text{M}-\text{Nb}-\text{M}$, et ce sont les niobium en position (2a) qui y participent.

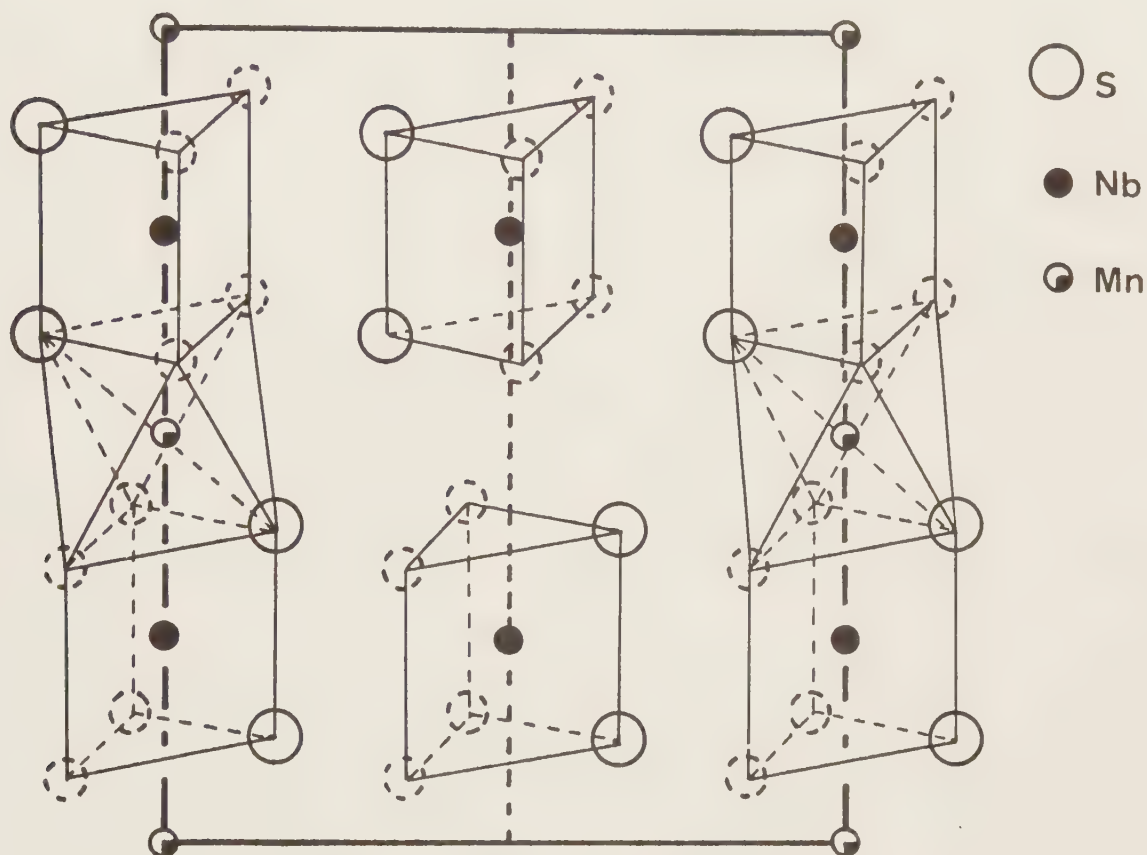


Fig. 19.- Ordre en 2a.

Dans le cas de $\text{Cr}_{0,33}\text{NbS}_2$, les indices de Miller obéissent à la seule condition suivante : les taches 00l n'apparaissent que pour $l = 2n$. Le groupe de symétrie de Laue étant $6/mmm$, le seul groupe d'espace possible est donc $P6_322$. De plus, la densité mesurée $d = 4,90$ ($d_{\text{calc}} = 5,02$) implique la présence de deux motifs CrNb_3S_6 par maille élémentaire. Rendus à ce point de notre travail ANZENHOFFER et J.M. VAN DEN BERG (16) ont publié des études structurales complètes pour les dérivés $\text{M}_{0,33}\text{NbS}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Ces études sont en total accord avec nos conclusions préliminaires. Les tableaux (VI et VII) donnent respectivement les positions atomiques et facteurs de température anisotropes, et les distances interatomiques obtenus par ces auteurs dans le cas plus particulier de $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$.

TABLEAU VI - Positions atomiques de $Mn_{0,33}NbS_2$ selon Van den Berg.

Atomes	Mn	Nb _{II}	Nb _I	S
x	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{3}$	0,33299
y	$\frac{2}{3}$	0	$\frac{2}{3}$	0,00394
z	$\frac{1}{4}$	0	- 0,0006	0,37601
$\sigma(x)$				0,00019
$\sigma(y)$				0,00021
$\sigma(z)$			0,00003	0,00007
$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{12}$	0,0113	0,0064	0,0062	
$\sigma(\beta_{11})$	0,0006	0,0002	0,0001	
β_{33}	0,0007	0,0015	0,0008	
$\sigma(\beta_{33})$	0,00007	0,00007	0,00005	

TABLEAU VII - Distances interatomiques dans $MnNb_3S_6$ selon Van den Berg.

Mn-S	Mn-Nb _I	Nb _I -S(1)	Nb _I -S(2)	S-S(3)	S-S(4)	S-S(5)
2,159 Å	3,168 Å	2,472 Å	2,508 Å	3,132 Å	3,338 Å	3,735 Å

La figure (20) illustre l'ordre observé en $\sqrt{3}$ et le croquis (21) l'occupation par le manganèse des sites octaédriques entre feuillets {S-Nb-S}

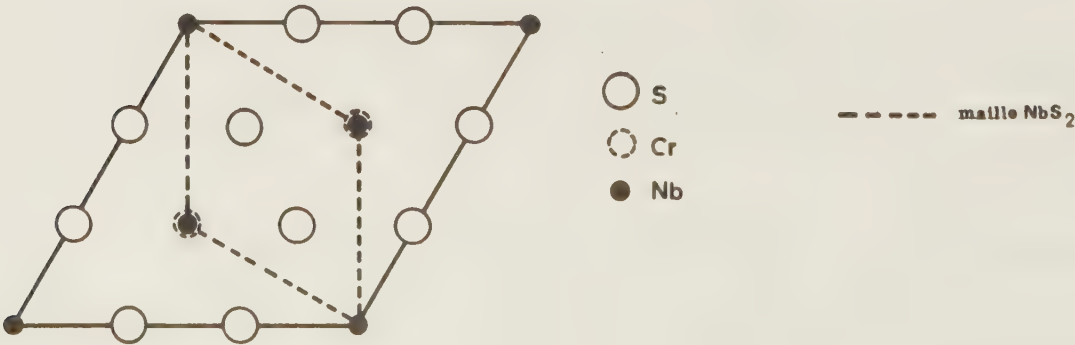


Fig. 20.- Ordre en $\sqrt{3}$.

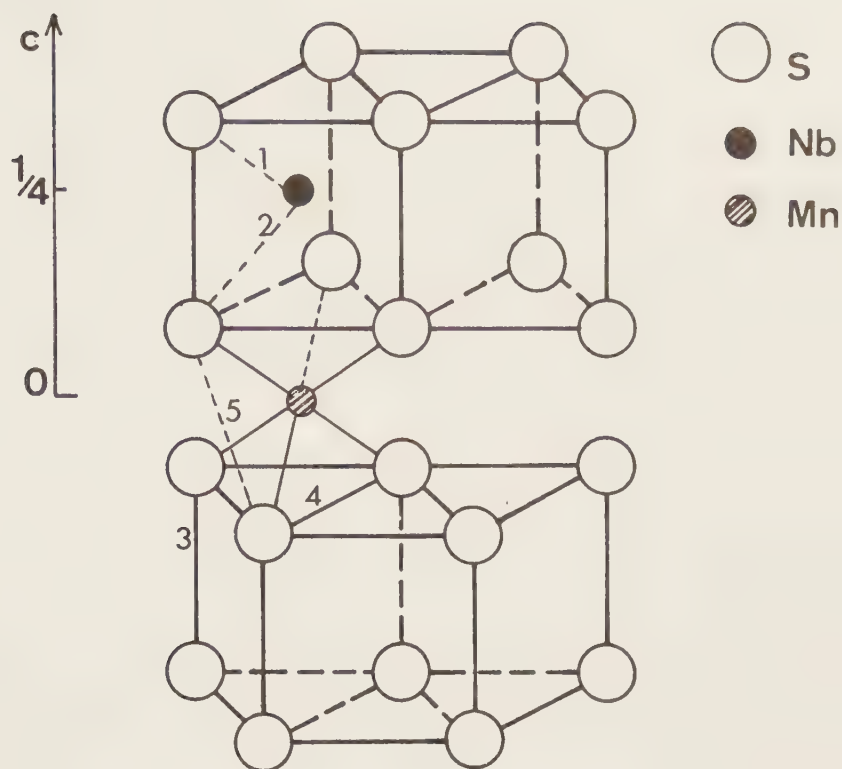


Fig. 21.- Disposition du manganèse entre les feuillets $\{\text{S-Nb-S}\}$.

Comme dans le cas de MnNb_4S_8 , il y a distorsion du site du manganèse, mais il n'y a plus de chaînes $-\text{Nb-M-Nb-M}-$.

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES PHASES M_xNbS_2

L'étude des propriétés électriques et magnétiques des phases M_xNbS_2 s'est faite en collaboration avec O. GOROCHOV du laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris (Pr. FLAHAUT). Certains échantillons se sont révélés particulièrement intéressants et font actuellement l'objet d'une collaboration avec des physiciens du solide (Laboratoires du Magnétisme de Bellevue).

I - MESURES MAGNÉTIQUES

Les échantillons ont été étudiés selon la méthode de Faraday à l'aide d'une balance de translation de type Weiss-Forrer. Si x est la direction de déplacement autorisé, $\frac{\partial H}{\partial x}$ le gradient de champ dans cette direction, un échantillon de masse m et de susceptibilité spécifique massique χ_s est soumis à la force :

$$F_x = m \chi_s H \frac{\partial H}{\partial x}$$

En raison de la difficulté de connaître précisément le produit $H \frac{\partial H}{\partial x}$, la mesure se fait en comparant la force F_x à celle qui agit dans les mêmes conditions sur une substance étalon, le mercurithiocyanate de cobalt $HgCo(SCN)_4$. La force F_x est compensée électromagnétiquement. Le détail de l'appareillage a été fourni par E. BARTHELEMY (17). Les corrections de diamagnétisme ont été faites d'après les tables de Selwood. Il n'a pas été tenu compte dans les calculs du rôle magnétique du niobium. Il nous semble en effet que le niobium ne joue pas un rôle magnétique important; trois arguments militent en faveur d'une telle interprétation :

- NbS_2 lui-même (3) ne manifeste qu'un faible paramagnétisme indépendant de la température ($100 \cdot 10^{-6}$ u.e.m cgs).

- les chaines Nb-Nb existent dans nos dérivés tout comme dans NbS_2 .

- dans des phases CrMo_2S_4 et FeMo_2S_4 , SERGENT, GUILLEVIC et CHEVREL (18) ont mis en évidence un comportement analogue : le moment magnétique est dû au chrome ou au fer et non au molybdène.

Avant de rendre compte de nos résultats nous rappelons les études réalisées antérieurement ou simultanément (1970-1971) par J.M. VAN DEN BERG (16), B. VAN LAAR (19), F. HÜLLIGER (20) et K.G. VERHOEVEN (21). Le tableau VIII fait apparaître un certain nombre de différences dans les résultats mentionnés. Ces discordances sont, à notre sens, une conséquence directe de l'absence d'étude cristallographique complète des systèmes concernés. Nous notons par exemple, qu'un cristal de J.M. VAN DEN BERG avait en fait une composition $\text{Mn}_{0,28}\text{NbS}_2$, il se situe dans le domaine biphasé et doit être une intercroissance de $\text{Mn}_{0,25}$ et $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$. Toutes les mesures ainsi mentionnées ont été faites sur diverses compositions ponctuelles, aucune étude chimique d'ensemble des systèmes n'ayant été réalisée avant notre travail.

Aucun ordre magnétique n'apparaît pour les composés du titane et du vanadium (Fig. 22 et 23) pour lesquels le degré d'oxydation est le degré + 3. Pour le titane nous trouvons un moment $\mu = 1,89 \mu_B$, pour $\mu = 1,73 \mu_B$ dans le cas de Ti^{+++} , et pour le vanadium nous trouvons $\mu = 2,80 \mu_B$, au lieu de $2,83 \mu_B$ pour V^{+++} .

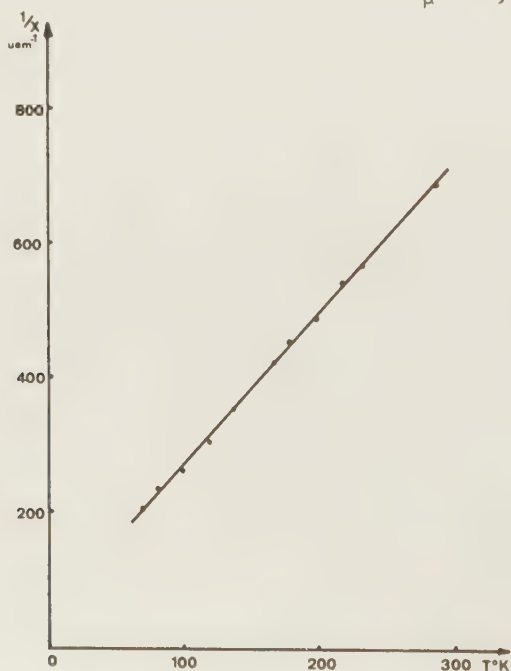


Fig. 22.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à TiNb_3S_6 .

M_x	x	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
VAN LAAR	$\frac{1}{4}$	$\theta p = - 4 \text{ K}$ $c = 2,09$ $\mu = 4,09 \mu_B$	$\theta p = + 119$ $c = 3,68$ $\mu = 5,42 \mu_B$			
	$\frac{1}{3}$		$\theta p = + 33$ $c = 3,87$ $\mu = 5,56 \mu_B$	$\theta p = - 100 \text{ K}$ $c = 3,04$ $\mu = 4,93 \mu_B$		
VERHOEVEN	$\frac{1}{4}$					
	$\frac{1}{3}$					$\theta p = - 229 \text{ K}$ $\mu = 2,65 \mu_B$
HULLIGER	$\frac{1}{4}$					
	$\frac{1}{3}$	$\theta p = + 163 \text{ K}$ $\mu = 3,89 \mu_B$	$\theta p = + 69 \text{ K}$ $\mu = 4,82 \mu_B$	$\theta p = 0 \text{ K}$ $\mu = 4,44 \mu_B$		
VAN DEN BERG	$\frac{1}{4}$					
	$\frac{1}{3}$		$\theta p = + 93 \text{ K}$ $c = 2,73$ $\mu = 4,68 \mu_B$	$\theta p = - 30 \text{ K}$ $c = 2,64$ $\mu = 4,60 \mu_B$	$\theta p = - 157 \text{ K}$ $c = 1,02$ $\mu = 2,86 \mu_B$	$\theta p = - 90 \text{ K}$ $c = 0,82$ $\mu = 2,56 \mu_B$

- TABLEAU VIII -

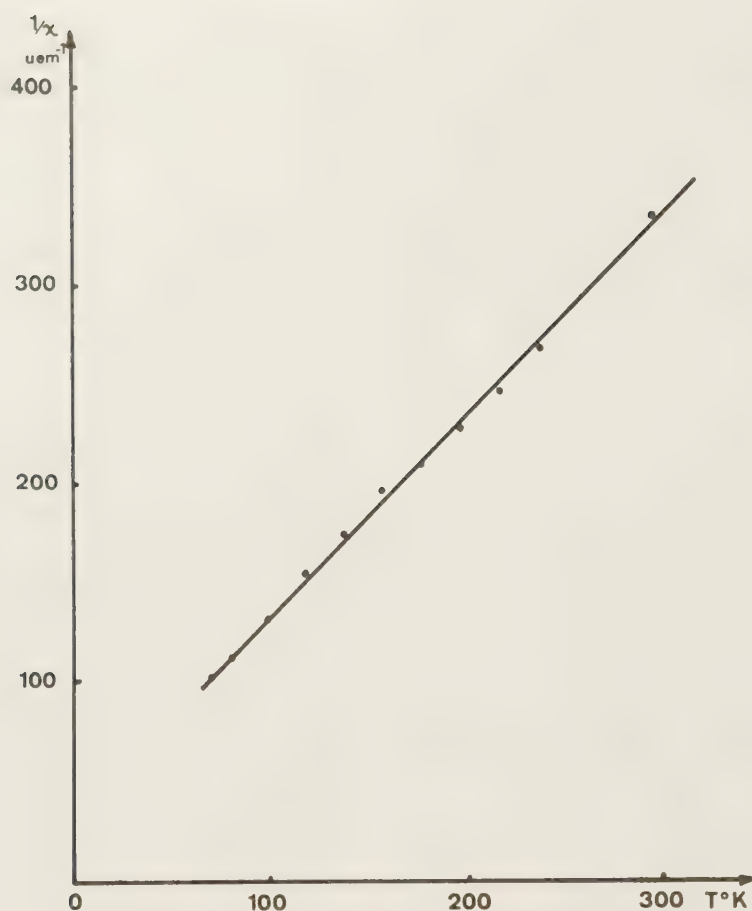


Fig. 23.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à VNb_3S_6 .

Les dérivés du cobalt et du nickel manifestent un important paramagnétisme indépendant de la température. La figure 24 donne à titre d'exemple la variation $1/\chi = f(T)$ pour $\text{Co}_{0,33}\text{NbS}_2$. La contribution du P.I.T. est très importante (de l'ordre de $650 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. cgs): dans ces conditions, une linéarisation de la courbe semble dépourvue de sens en ce qui concerne les moments qu'on pourrait en déduire. Un comportement ferrimagnétique semble se manifester à basse température pour $\text{Co}_{0,33}\text{NbS}_2$.



Fig. 24.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à CoNb_3S_6 .

Nous traitons ci-dessous des cas des dérivés du chrome, du manganèse et du fer.

1°) CAS DE $\text{Cr}_{0,25}\text{NbS}_2$

La figure 25 fait apparaître la courbe $1/\chi = f(T)$ entre 77 et 300 K. Un comportement ferromagnétique se manifeste aux basses températures.

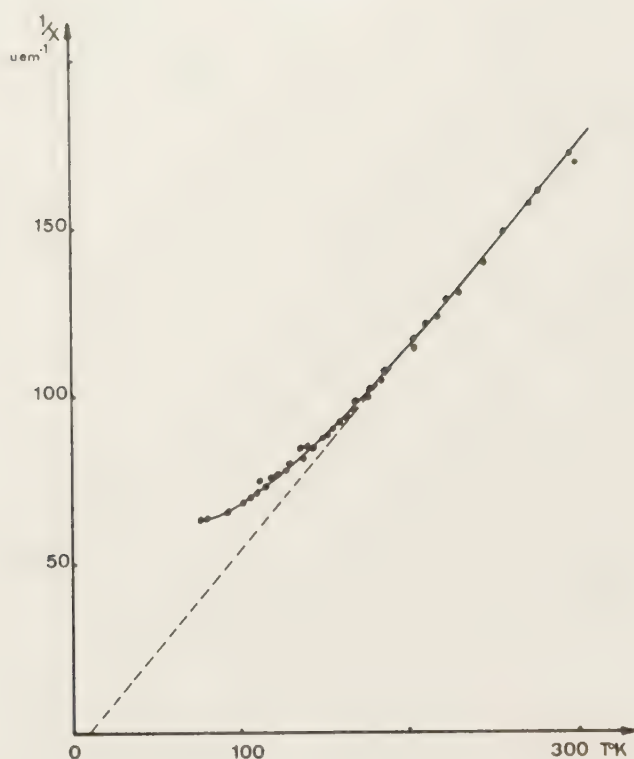


Fig. 25.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à CrNb_4S_8 .

L'allure de la courbe suggère des interactions à courte distance dans un large domaine de température. Une étude en aimantation faite sous divers champs est en cours afin de nous permettre de trouver la valeur précise de la température de Curie ferromagnétique par extrapolation à champ nul. La courbe $1/\chi = f(T)$ ne peut donner ce résultat. La température de Curie paramagnétique est de 10 K. Considérant une contribution de spin unique, le moment magnétique obtenu ($\mu = 3,73 \mu_B$) s'accorde avec la présence d'ions Cr^{+++} ($\mu_{\text{cal}} = 3,87 \mu_B$).

2°) CAS DE $\text{Cr}_{0,33}\text{NbS}_2$

La courbe est pratiquement celle d'un composé paramagnétique dans le domaine de température étudiée. Cependant, un état ordonné (ferrimagnétique ou ferromagnétique) serait probable à basse température. La température de Curie paramagnétique est $\Theta_p = 120 \text{ K}$ (figure 26). La partie paramagnétique de la courbe permet de calculer pour le chrome un moment de $3,27 \mu_B$. Cette valeur est nettement inférieure à celle attendue pour Cr^{+++} .

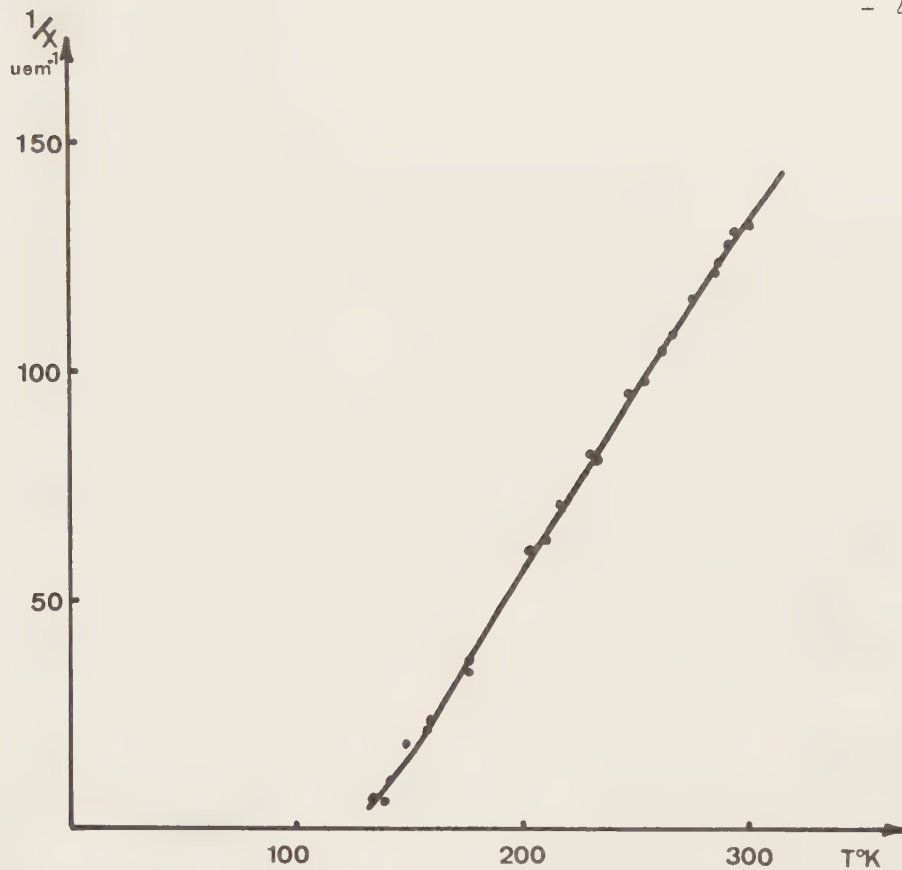


Fig. 26.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à CrNb_3S_6 .

3°) CAS DE $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$

La courbe $1/\chi = f(T)$ apparaît sur la figure 27. $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$ est ferromagnétique. La température de Curie paramagnétique est de 120 K.

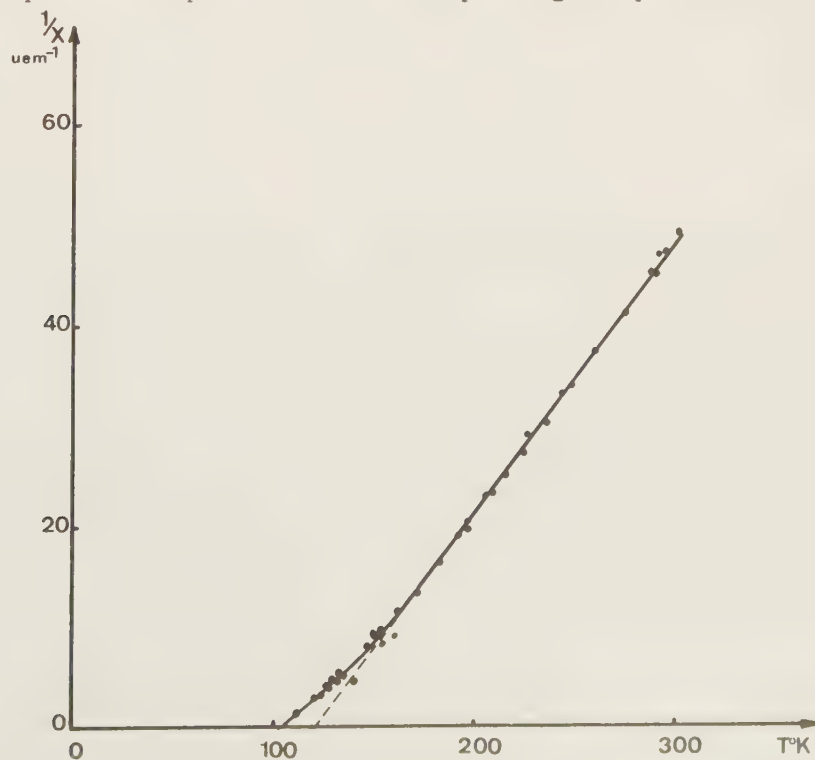


Fig. 27.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à MnNb_4S_8 .

Le moment magnétique ($\mu = 5,43 \mu_B$) est intermédiaire entre les valeurs correspondant à Mn^{++} et Mn^{+++} ($5,92 \mu_B$ et $4,90 \mu_B$). Comme dans les cas précédents la destruction de l'ordre se fait lentement, suggérant l'existence d'interactions à courte distance.

4°) CAS DE $Mn_{0,33}NbS_2$

La variation $1/\chi = f(T)$ représentée sur la figure 28 suggère encore un comportement ferromagnétique. Cependant, un pseudo point d'inflexion ne permet pas d'exclure l'hypothèse d'interactions ferrimagnétiques.

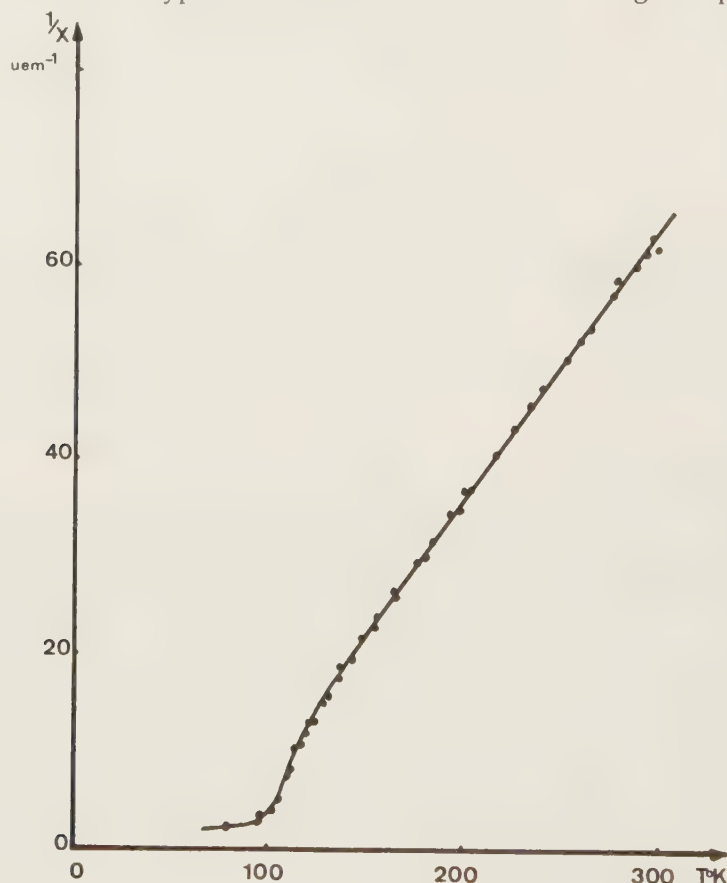


Fig. 28.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à $MnNb_3S_6$.

L'allure de la courbe s'accorde cette fois avec une destruction plus brutale d'un ordre à plus grande distance. Le moment magnétique ($\mu = 5,16 \mu_B$) est encore intermédiaire entre les valeurs correspondant aux ions Mn^{++} et Mn^{+++} . La température de Curie paramagnétique, si elle est calculée à basse température, est de 70 K.

Des études d'aimantation seront faites sur les quatre dérivés précédents.

5°) CAS DE $\text{Fe}_{0,25}\text{NbS}_2$

Les mesures de susceptibilité mettent en lumière un comportement antiferromagnétique (fig. 29 et fig. 30).

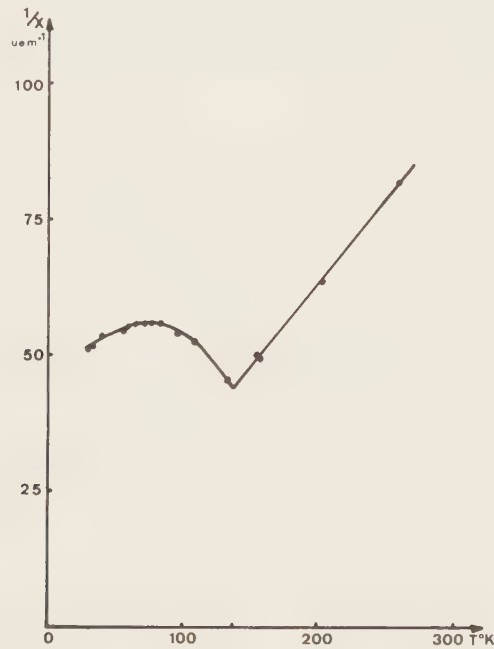


Fig. 29.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à FeNb_4S_8 , à partir de l'hélium liquide.

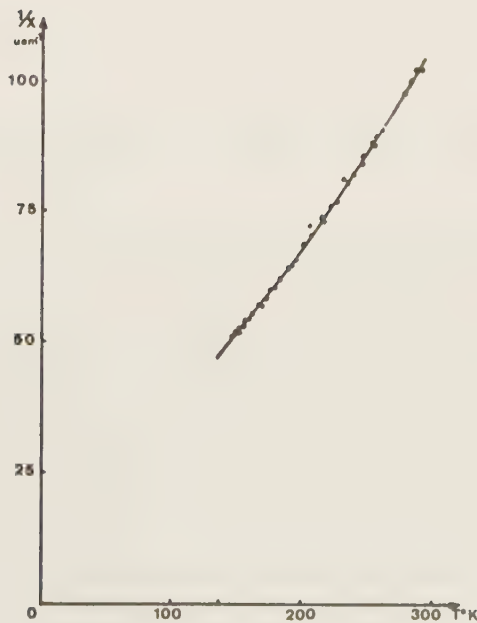


Fig. 30.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à FeNb_4S_8 , à partir de l'azote liquide.

La température de Curie paramagnétique est de -5 K. Cette valeur très faiblement négative peut être l'indice d'une compétition entre ordres ferro et antiferromagnétiques. Le moment paramagnétique $\mu = 4,69 \mu_B$ s'accorde parfaitement avec la présence d'ions Fe^{++} ($\mu = 4,89 \mu_B$).

6°) CAS DE $Fe_{0,33}NbS_2$

La figure 31 suggère un comportement analogue à celui de $Fe_{0,25}NbS_2$.

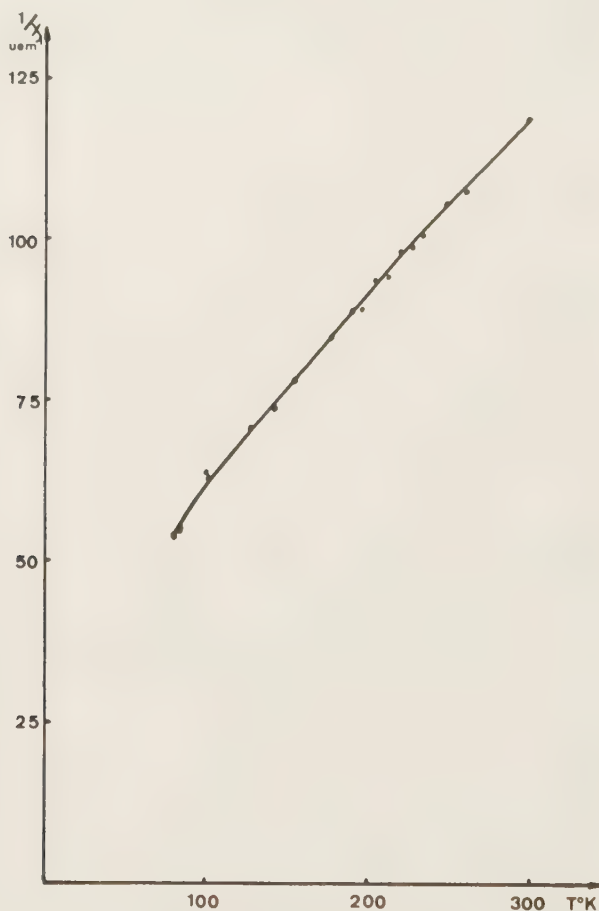


Fig. 31.- Courbe $1/\chi = f(T)$ relative à $FeNb_3S_6$

Le fer est au degré d'oxydation $+2$ ($\mu = 4,81 \mu_B$ pour $\mu_{th} = 4,87 \mu_B$). La température de Curie paramagnétique est de -114 K. Un ordre antiferromagnétique est très probable. L'étude sera poursuivie jusqu'à la température de l'hélium liquide comme dans le cas précédent.

II - MESURES ÉLECTRIQUES

Tous les échantillons $M_x\text{NbS}_2$ présentent une conductivité métallique. Ceci n'est a priori guère surprenant, NbS_2 étant lui-même métallique (22). De simples mesures sur barreaux frittés (fig. 32) entre 80 K et l'ambiante permettent de reconnaître la nature du phénomène. Aucun autre renseignement ne peut être retiré de ces mesures sur poudres.

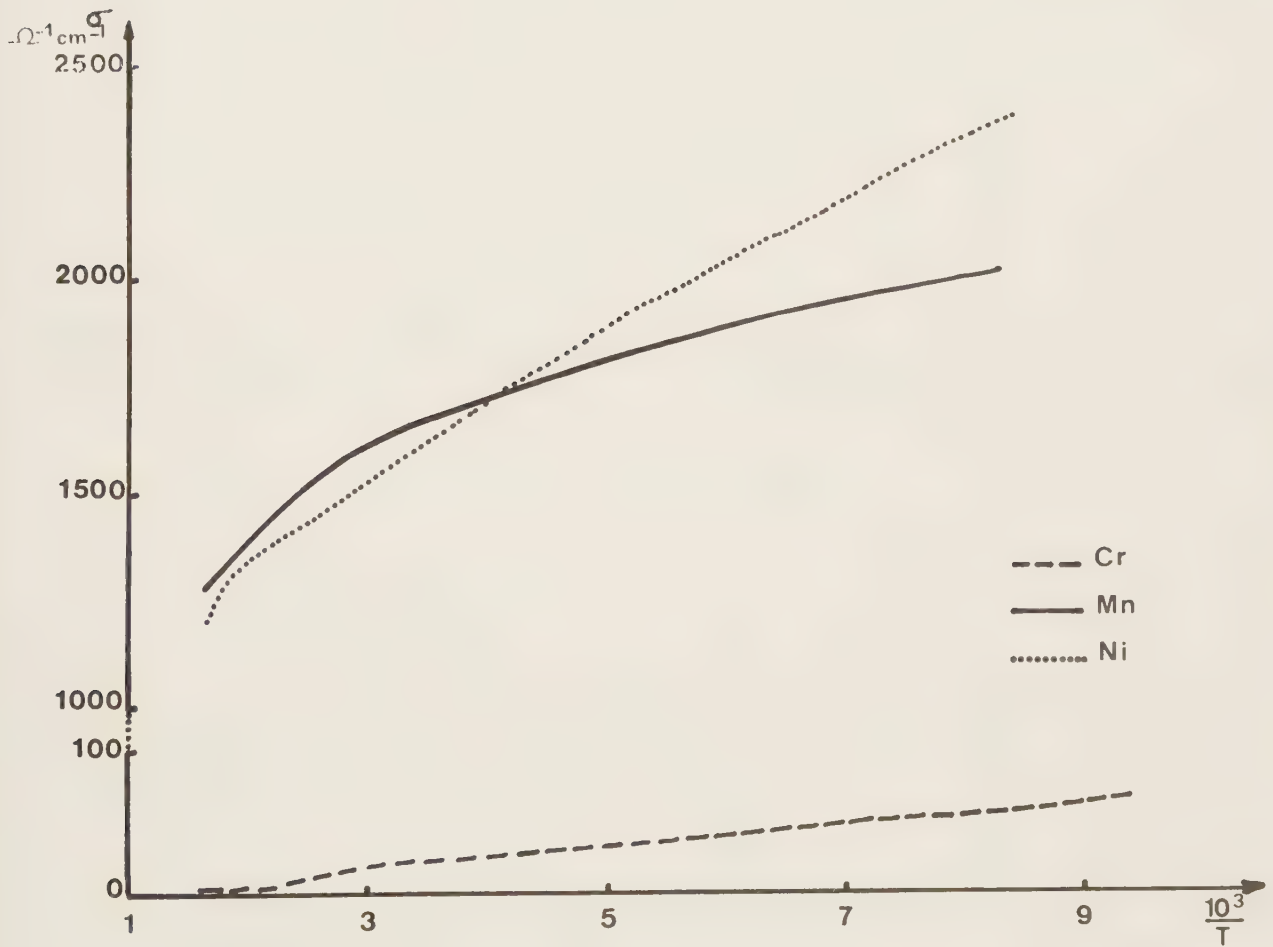


Fig. 32.- Courbes $\sigma = f(10^3/T)$ relatives aux phases MNb_4S_8 .

Un certain nombre d'échantillons ont permis l'observation d'ordres magnétiques à basse température. Des mesures électriques présentent dans ces cas là un intérêt certain. Des cristaux uniques de taille suffisante ont été obtenus par transport sous iode selon les conditions déjà décrites, dans les cas de $\text{Cr}_{0,33}\text{NbS}_2$ et $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$; ils ont été étudiés selon la méthode de VAN DER PAUW (23) entre 80 K et l'ambiante.

1°) CAS DE $\text{Cr}_{0,33}\text{NbS}_2$

Les mesures ont été menées jusqu'à la température de l'hélium liquide. Une discontinuité à 82 K est particulièrement nette sur le graphe $\rho = f(T)$ (fig. 33); elle traduit vraisemblablement la disparition de la contribution à la résistance apportée par le désordre des spins. La résistance décroît très bas, ce qui peut signifier que les spins ne sont pas encore bien alignés. Ceci est l'indice d'une saturation magnétique difficile à obtenir.

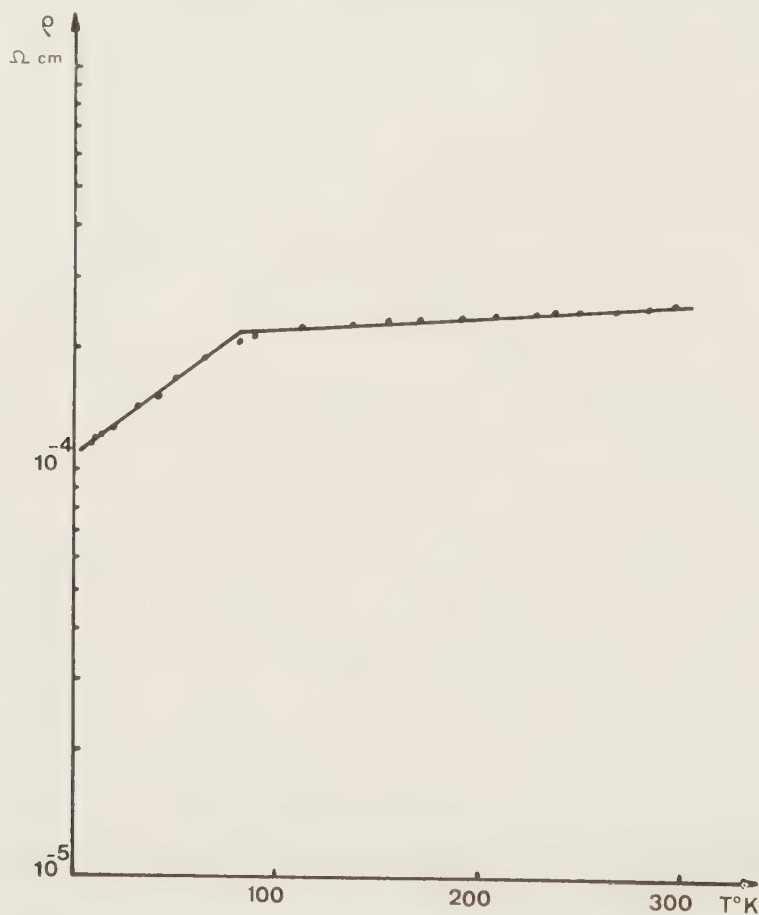


Fig. 33.- Courbe $\rho = f(T)$ relative à CrNb_3S_6 .

La courbe d'effet Hall tracée entre 80 K et l'ambiante est en accord avec un comportement ferromagnétique, (fig. 34). La conduction est de type P.

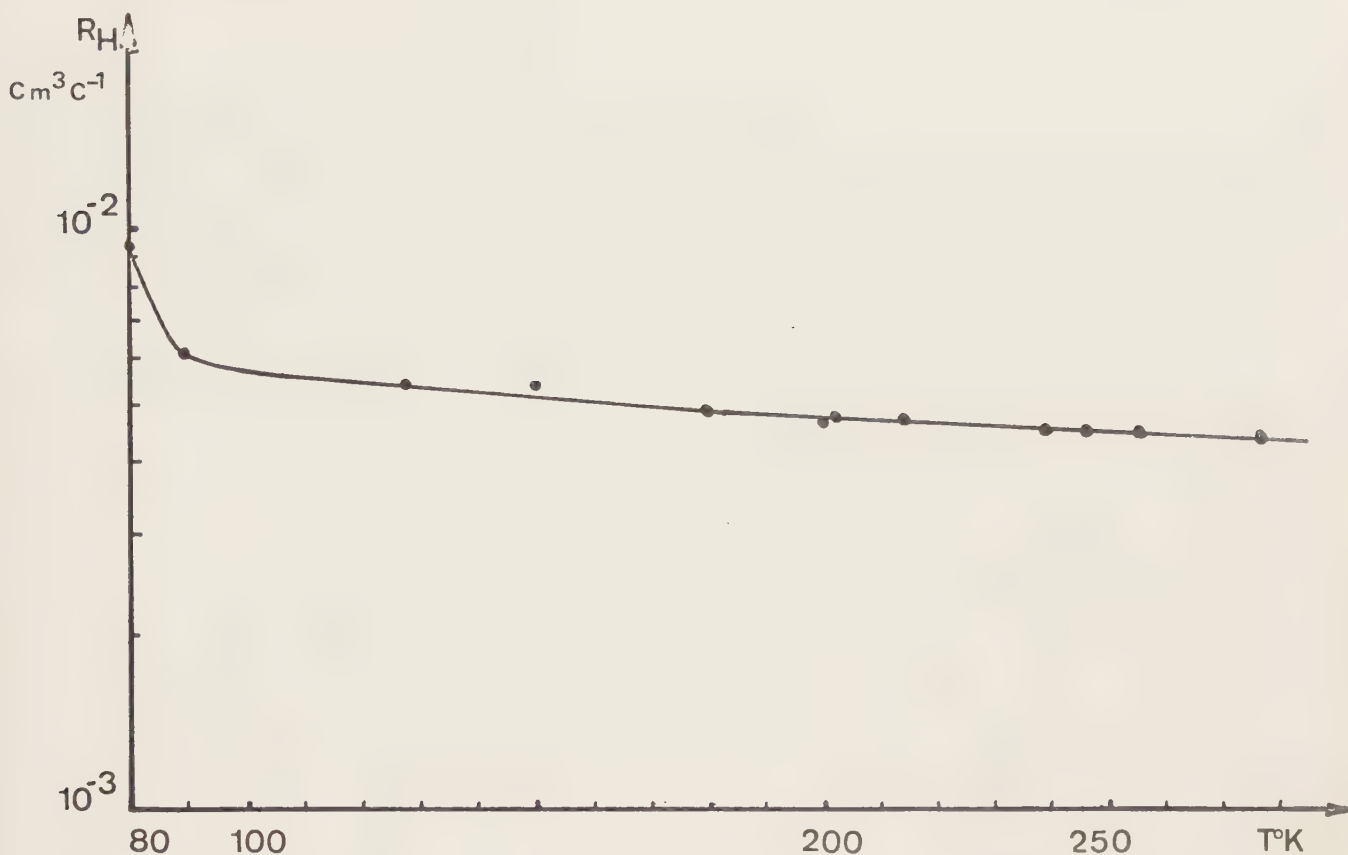


Fig. 34.- Courbe $R_H = f(T)$ relative à CrNb_3S_6 .

2°) CAS DE $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$

Entre 80 K et l'ambiante nous obtenons une variation de résistivité exprimée sur la figure 35. La courbe $\rho = f(T)$ présente une cassure à 114 K. Cette cassure peut correspondre comme dans le cas précédent à la disparition du terme dû au désordre des spins.

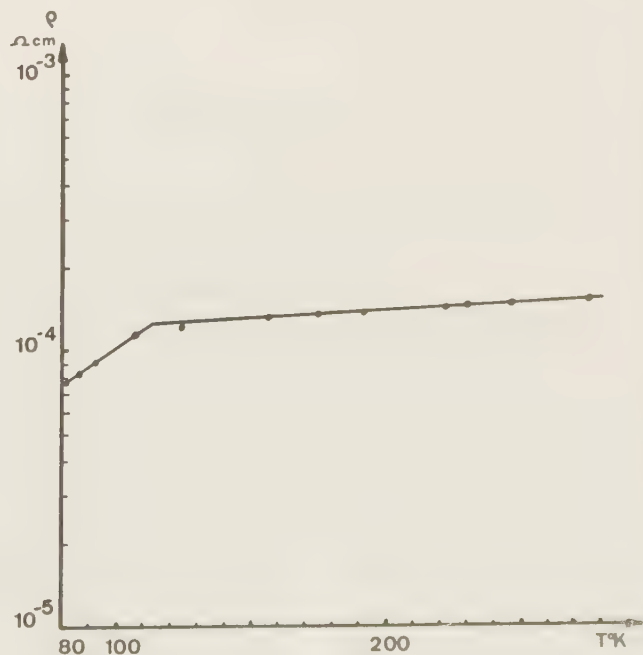


Fig. 35.- Courbe $\rho = f(T)$ relative à MnNb_4S_8 .

Les mesures d'effet Hall s'accordent avec une conduction de type P dans tout le domaine concerné. L'allure des courbes à basse température (fig. 36), est à relier avec la nature ferromagnétique du composé. La valeur maximum obtenue pour R_H ne coïncide pas avec la discontinuité observée sur ρ . Elle intervient pour une température légèrement plus basse (104 K au lieu de 114 K). On sait que R_H subit de façon classique dans un échantillon ferromagnétique, un déplacement dû au champ interne et qui est fonction de divers facteurs dont l'épaisseur de l'échantillon.

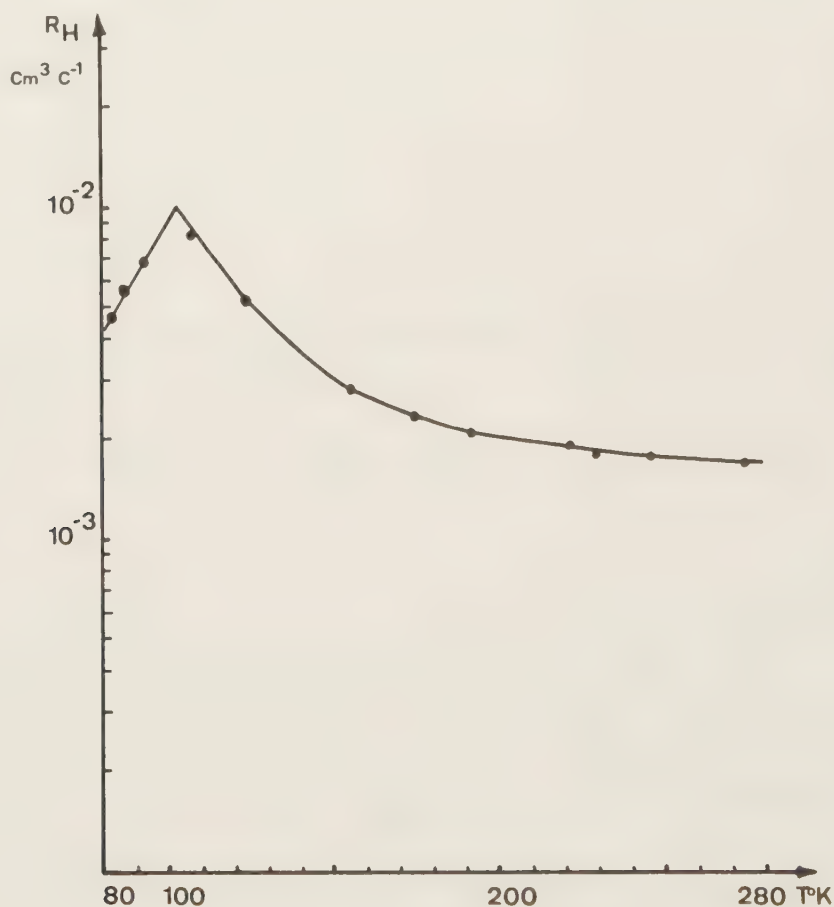


Fig. 36.- Courbe $R_H = f(T)$ relative à MnNb_4S_8 .

3°) ECHANTILLONS DE COMPOSITIONS COMPRISES ENTRE CELLES DE $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$ et $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$

Des essais de croissance cristalline à partir de poudres $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$ mènent à des échantillons ayant l'aspect de beaux cristaux et dont la composition peut prendre apparemment toutes les valeurs entre $\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$ et $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$. Cependant une étude par R.X. montre que les tâches des surstructures en 2a ($\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$) et $\sqrt{3}$ ($\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$) se manifestent simultanément bien qu'affaiblies. Nous pensons

que les échantillons correspondent à une intercroissance des deux formes extrêmes et que le produit de J.M. VAN DEN BERG ($\text{Mn}_{0,28}\text{NbS}_2$) répondrait à ce modèle. Des études résistives et d'effet Hall ont été pratiquées sur ces échantillons. Elles font apparaître une évolution régulière des propriétés (fig. 37, 38).

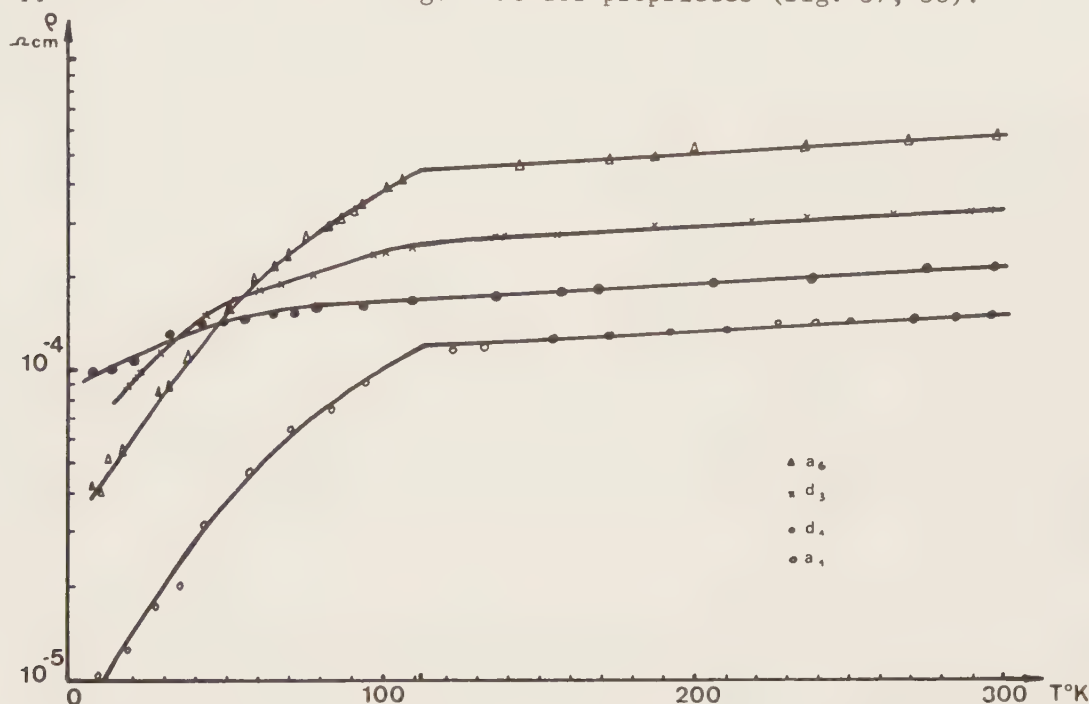


Fig. 37.- Courbes $\rho = f(T)$ relatives aux phases Mn_xNbS_2 avec $0,25 \leq x < 0,33$.

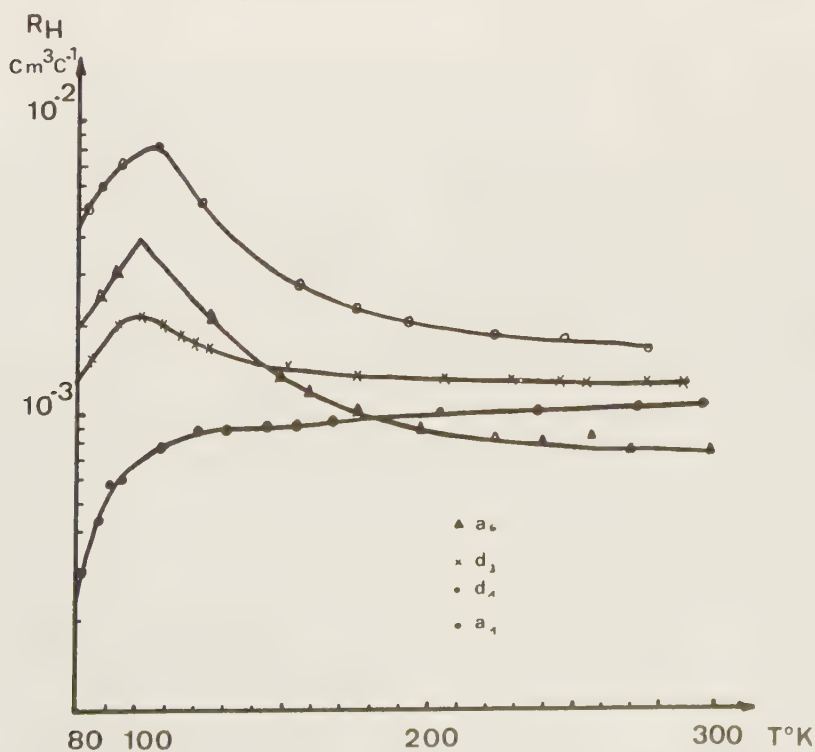


Fig. 38.- Courbes $R_H = f(T)$ relatives aux phases Mn_xNbS_2 avec $0,25 \leq x < 0,33$.

Le comportement d'un cristal $\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$ (que nous n'avons pu obtenir) serait sans doute très proche de celui de l'échantillon d_1 ($\text{Mn}_{0,31}\text{NbS}_2$). Pour réaliser une analyse nous devons prendre plusieurs cristaux, voisins de celui qui a servi à faire la mesure. Nous obtenons ainsi une valeur moyenne qui ne peut être qu'indicative. La méthode n'est valable que si tous les cristaux ont la même composition (ce qui est le cas en $\text{M}_{0,25}\text{NbS}_2$). La sonde de Castaing ne donne pas une précision suffisante et il nous semble que pour l'analyse du cristal même ayant servi à l'étude la spectrographie de masse, soit la meilleure méthode.

III - PERSPECTIVES ET DISCUSSION

Les mesures magnétiques et électriques qui ont pu être réalisées témoignent du grand intérêt présenté par nos phases en ce domaine. Les études vont être développées à l'avenir en considérant les trois points essentiels suivants :

- mesures d'aimantation pour les échantillons ferromagnétiques.
- étude de l'anisotropie magnétique.

Les résultats déjà obtenus autorisent cependant quelques commentaires.

La configuration géométrique avec couches d'atomes intercalés normalement à l'axe d'ordre six, était de nature à déterminer l'apparition de propriétés magnétiques intéressantes, l'ordre géométrique pouvant se doubler à basse température d'un ordre magnétique. Le problème n'est pas fondamentalement différent de celui des halogénures MX_2 de transition à structures CdI_2 ou CdCl_2 . Ces chalcogénures forment avec un certain nombre de sulfures, sélénures, tellures, de structure NiAs , la classe des antiferromagnétiques hexagonaux (24). A l'exception des halogénures MnX_2 , ces phases présentent des structures magnétiques simples se ramenant à une alternance de feuillets ferromagnétiques. Les interactions sont donc ferromagnétiques à l'intérieur d'un feuillet et antiferromagnétiques entre feuillets.

Ce modèle permettrait de comprendre les phénomènes observés. Les

dérivés du fer présentent ainsi un antiferromagnétisme en compétition à basse température avec un ferromagnétisme sous jacent. Dans le cas du cobalt, un déséquilibre entre sous réseaux ferromagnétiques (par orientation des spins ou par alternance irrégulière) pourrait mener au ferrimagnétisme.

Dans le cas des dérivés du chrome et du manganèse le couplage entre plans pourrait être ferromagnétique.

Ce chapitre représente la partie de notre travail qui sera développée : nous nous attacherons à étudier des structures aux neutrons afin de pouvoir discuter ensuite des interactions responsables des couplages magnétiques. On peut également rechercher si un champ seuil suffisamment élevé, parallèle à l'axe d'ordre six, ne serait pas en mesure de provoquer une transition de type métamagnétique.

Les propriétés électriques ne soulèvent guère de problème. Cependant nous avons constaté que l'état métallique se conserve même pour des échantillons de composition $M_{0,50}NbS_2$. Ceci prouve que la structure de bande de nos phases ne dérive pas directement de celle qui est proposée pour NbS_2 .

La structure de bande des chalcogénures lamellaires a été discutée par YOFFEE (25) et par HAAS et JELLINEK (26). Entre une large bande de valence σ liante à caractère anionique sp et une large bande σ antiliante essentiellement cationique, les niveaux d jouent un rôle essentiel : formation d'une bande t_{2g} en coordinence octaédrique (TiS_2 , ZrS_2) et de bandes étroites a'_1 et e' en coordinence prismatique (NbS_2 , MoS_2). Nous avons pour NbS_2 (d^1) un état métallique avec une bande a'_1 à demi pleine alors que MoS_2 (d^2) est normalement diamagnétique et semi conducteur avec une bande a'_1 remplie (fig. 39).

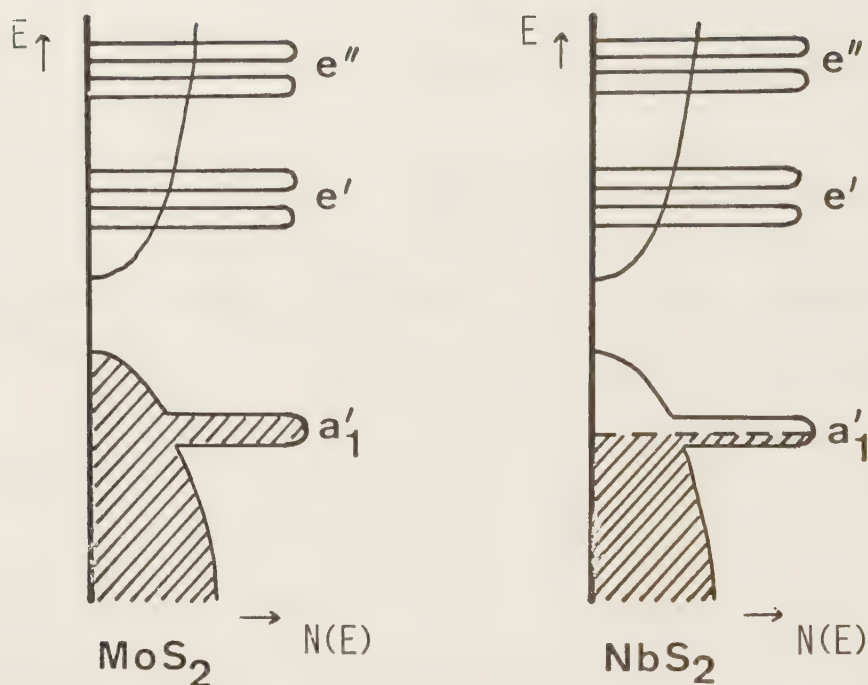


Fig. 39.- Structures de bande de MoS_2 (état semi-conducteur) et de NbS_2 (état métallique).

Si la limite $\text{M}_{0,50}\text{NbS}_2$ correspondait à un facteur de saturation électronique, nous aurions, au moins dans le cas du fer pour lequel le degré d'oxydation Fe^{++} est très net, une bande a'_1 totalement remplie et un comportement de type MoS_2 . Le maintien du caractère métallique prouve qu'il n'en est rien. Ceci nous permet de conclure, en disant que les phases $\text{M}_{0,50}\text{NbS}_2$ ne sont pas des intercalaires mais des ternaires sulfurés. L'aspect géométrique, avec occupation de positions entre feuillets NbS_2 ne doit pas faire illusion. Dans un intercalaire alcalin l'électron cédé par l'inséré va dans la bande de conduction du réseau d'accueil. Les intercalaires se caractérisent aussi par la possibilité de régénérer le réseau d'accueil ainsi que nous le verrons.

DEUXIEME PARTIE

LES INTERCALAIRES - ASnS_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)
- Ca_xTiS_2

CHAPITRE IV

OBTENTION DES INTERCALAIRES $ASnS_2$

Rüdorff, dont on connaît l'important travail sur les composés intercalaires alcalins du graphite a, le premier, montré la possibilité de réaliser des réactions analogues avec certains sulfures lamellaires. Dans le cas de SnS_2 il concluait toutefois uniquement à une réduction par l'alcalin (27). L'alcalin peut être mis en oeuvre aussi bien en phase vapeur que sous la forme de solutions dans l'ammoniac liquide.

Le premier procédé a été particulièrement bien étudié et mis au point par A. HEROLD et ses collaborateurs. Les alcalins sont très corrosifs vis à vis d'un grand nombre de matériaux, en particulier le verre et la silice; seuls le molybdène et le tungstène offrent une bonne résistance aux alcalins lourds à des températures supérieures à $400^{\circ}C$. Se posent aussi de difficiles problèmes d'homogénéisation des produits, de fermeture et d'ouverture des tubes réactionnels. L'appareil rotatif et entièrement métallique de A. METROT (28) a constitué un gros progrès pour l'étude de systèmes mettant en oeuvre le sodium. Dans le cas du lithium, les meilleurs résultats ont été obtenus par D. GUERARD (29) avec des tubes scellés de cuivre fermés par "queusotage" et placés dans une enceinte en pyrex maintenue sous vide.

L'expérience acquise à Nantes dans l'utilisation de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide nous a fait choisir cette méthode. L'emploi de telles solutions présente en effet l'avantage incontestable de permettre l'obtention de phases qui ne sont plus stables à la température où l'alcalin passe en phase vapeur. Par ailleurs, en dépit de la température assez basse à laquelle les solutions dans l'ammoniac liquide contraignent d'opérer, l'alcalin est bien souvent plus actif dans ces solutions qu'il ne l'est en phase vapeur.

En contrepartie toutefois, nous aurons à tenir compte d'une fixation parasite d'ammoniac.

I - CONDITIONS OPERATOIRES REALISÉES

Nous avons préféré, à de délicates manipulations en cryostat à -36°C , réaliser des interactions à la température ordinaire en tubes scellés de pyrex à plusieurs branches, fig. (40).

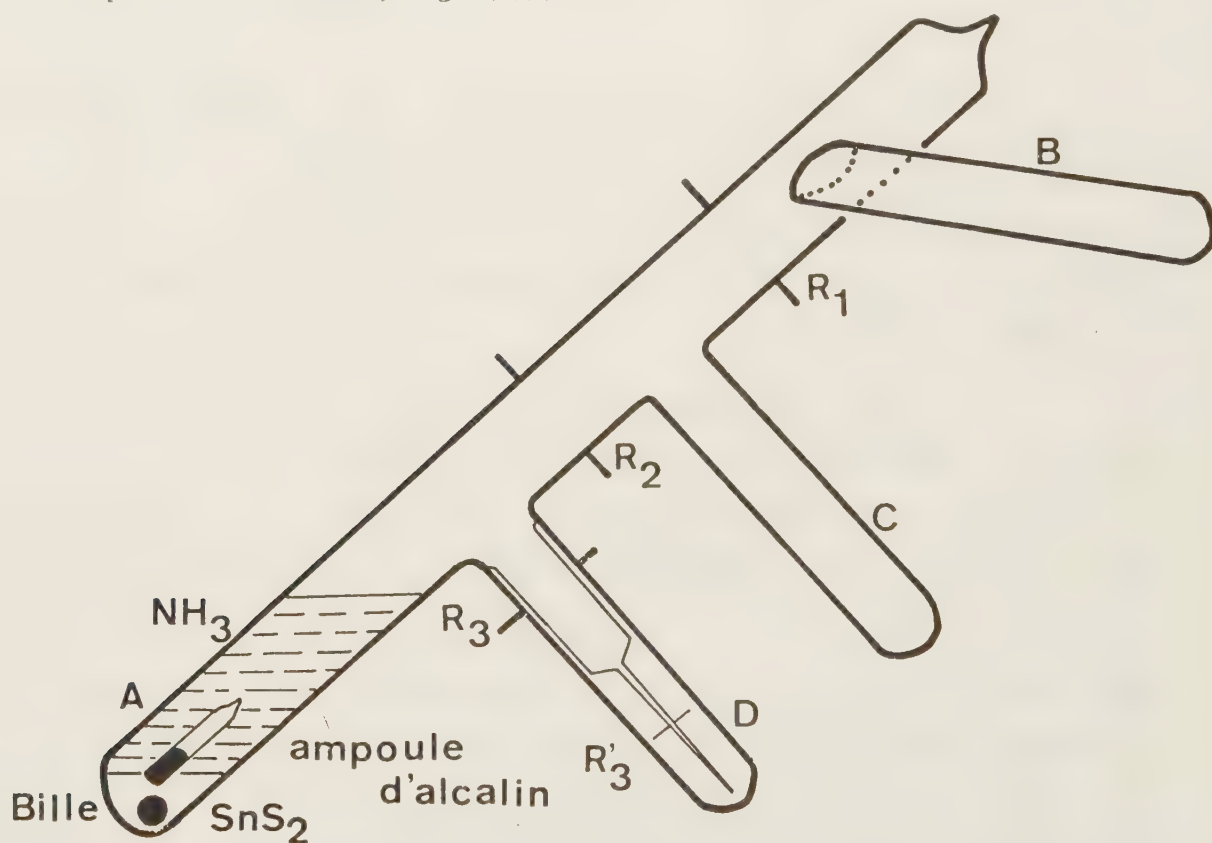


Fig. 40 .- Tube scellé de pyrex à plusieurs branches.

Par le jeu de gradients de température appropriés, il est possible de séparer l'ammoniac du produit formé, et de préparer "in situ" des échantillons pour spectres X. L'extrême réactivité des phases obtenues, vis à vis de l'eau et de l'oxygène, rend ces précautions obligatoires. SnS_2 , sous forme de

poudre, en quantité soigneusement pesée, est placé dans la branche A du tube réactionnel. Le métal alcalin utilisé (Li : Merck 5660 à 98,9 %; Na : Merck 6261 à 99,8 %; K : Touzart et Matignon à 99 %; Rb : Schuchardt TS à 99,8 %; Cs : Merck 2043 à 99,8 %) se trouve au départ, en quantité connue, dans de petites ampoules scellées, celles-ci sont introduites avec SnS_2 dans la branche A, ainsi qu'une bille de verre destinée à broyer le produit obtenu, au moment de la préparation de l'échantillon pour l'analyse aux R.X..

De l'ammoniac pur et sec est ensuite condensé et solidifié, toujours dans la branche A; le tube est alors scellé. Après retour à la température ordinaire, l'ampoule d'alcalin est brisée par agitation brusque : pour un rapport $\frac{\text{alcalin}}{\text{SnS}_2}$ au plus égal à un, la coloration bleue due à l'alcalin disparaît très rapidement. A ce moment, on fait passer la totalité de la phase liquide, limpide, dans la branche B, d'abord par basculement, puis par établissement d'un gradient de température (A : 20°C, B : -180°C). Un scellement en R_1 permet alors de séparer la branche B. Le produit de la réaction, qui se trouve en A, contient toujours de l'ammoniac dont il faut le débarrasser : ceci est réalisé par chauffage de A (à 200°C dans le cas du potassium, 230°C dans celui du sodium, 250°C pour le lithium) et condensation dans la branche C (-180°C). Un nouveau scellement en R_2 permet de conserver les branches A et D. Cette dernière est utilisée à la préparation "in situ" d'un échantillon X grâce au capillaire qu'elle contient. Le produit est broyé au moyen de la bille en verre avant d'être introduit dans le capillaire. La branche D est scellée en R_3 . La technique de la pointe chaude pratiquée en R'_3 permet de libérer le capillaire du tube-enveloppe qui le protège. Un tel dispositif expérimental permet donc de préparer des échantillons pour l'étude aux R.X. sans qu'à aucun moment le produit préparé puisse être altéré.

La nécessité d'éviter toute trace d'humidité oblige à utiliser de l'ammoniac rigoureusement desséché. A cette fin, avant d'être condensé dans la branche A du tube réactionnel placé en bout d'appareillage, le gaz NH_3 traverse un circuit de dessiccation (fig. 41) comprenant essentiellement des colonnes à potasse et des pièges à sodium.

Pour réaliser l'insertion d'alcalins dans le disulfure d'étain, le choix du rapport alcalin mis en jeu/ SnS_2 est très important. Les premières investigations nous ont en effet montré que : ou bien l'insertion n'est pas totale,

ou bien une réduction de SnS_2 intervient. Le problème doit être considéré de façon différente respectivement pour le potassium et le rubidium, le césium, puis le sodium et le lithium.

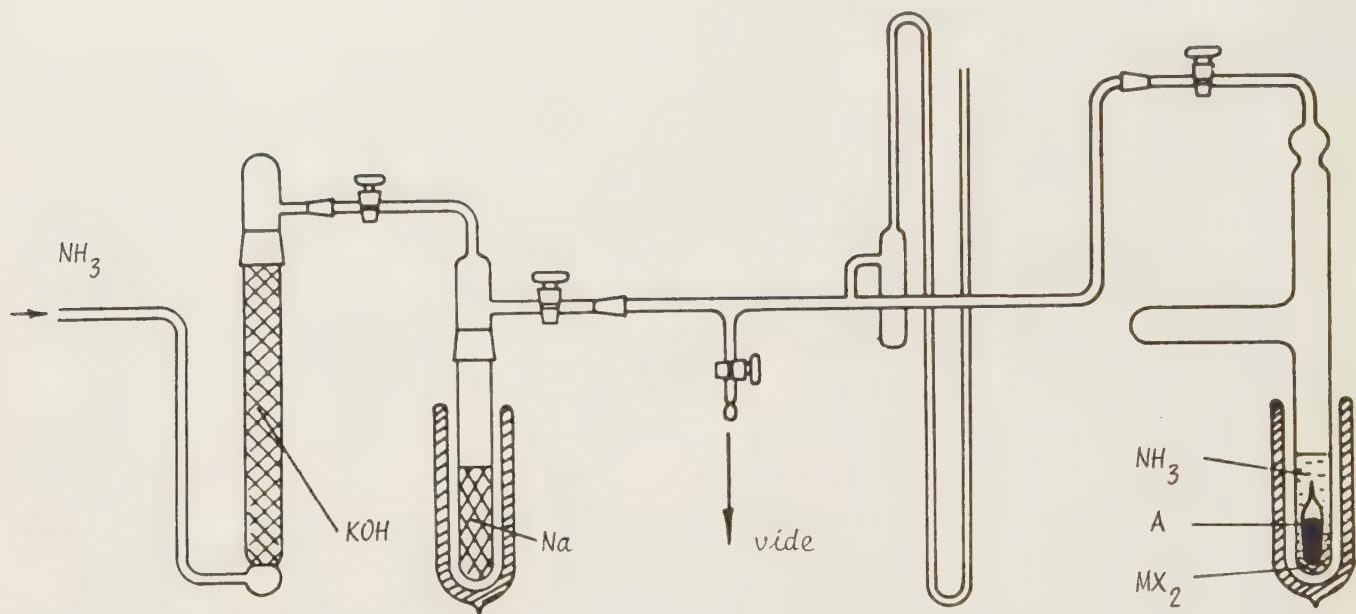


Fig. 41 .- Dessiccation et condensation de l'ammoniac.

Les cas du potassium et du rubidium sont les plus simples. Pour des rapports K/SnS_2 ou Rb/SnS_2 supérieurs à 1, la réduction du disulfure est systématique. Si ce rapport est égal à 1 pour le rubidium, et légèrement plus faible pour le potassium, SnS_2 n'est pas réduit; et pour des rapports alcalin/ SnS_2 inférieurs à 1, les raies de SnS_2 subsistent aux côtés de celles d'un spectre nouveau, constant.

Le césium réduit moins facilement SnS_2 que le rubidium et le potassium, mais le produit formé est amorphe aux rayons X. Seul son comportement chimique permettra d'établir son analogie avec les autres dérivés.

L'étude des systèmes Na-SnS_2 et Li-SnS_2 est plus difficile encore.

En effet, pour des rapports Na/SnS_2 et Li/SnS_2 égaux ou inférieurs à 1, il y a réduction partielle de SnS_2 . Nous sommes alors contraints de mettre en oeuvre de faibles quantités de sodium ou de lithium, auquel cas les raies du disulfure d'étain se manifestent toujours, aux côtés de celles d'un spectre nouveau, constant, et de celles de SnS , voire de Sn .

Nous discuterons en fin de chapitre de ces divers comportements.

II - MÉTHODES DE DOSAGES ET RESULTATS

Une solubilisation complète des produits de réaction est réalisée par action d'eau régale bouillante. La solution obtenue est utilisée pour le dosage de l'étain et celui de l'alcalin.

1) DOSAGE DE L'ETAIN

L'étain peut être dosé par voie pondérale par précipitation de l'hydroxyde stannique et calcination en SnO_2 . A la solution de départ, on ajoute 20 grammes de nitrate d'ammonium (pour flocculer le colloïde); le tout est dilué à 300 cm^3 . Puis on neutralise en présence d'hélianthine par l'ammoniaque et on porte à ébullition (celle-ci ne doit pas être prolongée). Puis on filtre et calcine le précipité à 1100°C .

2) DOSAGE DE L'ALCALIN

Les métaux alcalins, à l'exception du césium, sont dosés par spectrophotométrie de flamme (émission). Pour effectuer ces dosages, nous établissons d'abord la courbe d'étalonnage pour l'alcalin à doser. Cette courbe est tracée à l'aide de mesures faites sur des solutions de concentrations diverses et connues; celles-ci sont dopées, c'est-à-dire qu'on y ajoute, pour 100 cm^3 de solution, 10 cm^3 d'une solution tampon de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium fournie par Merck.

Le césium est dosé par spectrophotométrie d'absorption selon un mode opératoire très voisin de celui exposé pour les autres alcalins.

3) DOSAGE DU SOUFRE

Ce dosage nécessite un mode particulier de mise en solution. En effet, les méthodes classiques d'attaque d'une poudre par un acide ou par fusion alcaline conduisent à des résultats erronés par défaut. De façon à éviter les pertes de soufre liées à ces types de mise en solution, nous avons réalisé en tubes scellés de pyrex l'attaque de nos composés par des mélanges $K_2CO_3 + Na_2CO_3 + Na_2O_2$. Une fois cette attaque terminée (à 450°C, une journée suffit) le tube scellé est ouvert avec précaution, la pression qui y règne pouvant être considérable.

Le produit de la fusion est repris par l'eau oxygénée ammoniacale de façon à assurer l'oxydation totale du soufre en ions sulfate qui sont alors dosés par voie gravimétrique sous forme de sulfate de baryum.

4) DOSAGE DE L'AMMONIAC

Nous avons parfois isolé des produits avant de les débarrasser de l'ammoniac qu'ils contiennent; ceci pour étudier l'effet de l'insertion de ce dernier et pour connaître les conditions à réaliser pour l'enlever complètement.

Nous avons alors vérifié que, lors de l'attaque par l'eau des phases obtenues, l'ammoniac passe en solution; l'addition de soude permet alors, selon le procédé classique, de déplacer NH_3 . Ce gaz est recueilli dans une quantité déterminée d'acide chlorhydrique de titre connu dont l'excès est dosé par une solution de soude de normalité connue. On utilise pour l'indicateur coloré une solution alcoolique de (rouge de méthyle + bleu de méthylène).

5) RESULTATS DES ANALYSES

Nous prendrons pour exemple la phase $KSnS_2$. Les conditions opératoires développées ci-dessus, nous ont contraints à travailler avec un rapport K/SnS_2 inférieur à un. La préparation la plus riche en potassium que nous ayons pu obtenir est $K_{0,91}SnS_2$, ce qui correspond en fait à $0,91 KSnS_2 + 0,09 SnS_2$; le tableau ci-dessous donne les résultats des analyses effectuées :

% théoriques KSnS_2		% mesurés	% théoriques pour $0,91 \text{ KSnS}_2 + 0,09 \text{ SnS}_2$
K	17,65 mg	$(16,15 \pm 0,10)$ mg	16,29 mg
Sn	53,6 mg	$(54,15 \pm 0,10)$ mg	54,34 mg
S	28,9 mg	$(29,7 \pm 0,50)$ mg	29,36 mg

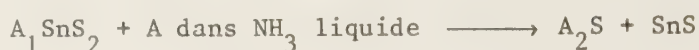
La simple observation des spectres de poudre des produits obtenus après interaction entre les solutions d'alcalin dans l'ammoniac liquide et le disulfure d'étain permet de formuler les remarques suivantes :

- le spectre du disulfure d'étain se conserve aux côtés de celui de la nouvelle phase pour des rapports alcalin/ SnS_2 inférieurs à un, et disparaît pour la valeur 1 de ce rapport dans le cas le plus favorable (rubidium).
- le même spectre nouveau se manifeste tout au long du domaine de composition correspondant à $0 < x < 1$ ($x = \text{A}/\text{SnS}_2$).
- la mise en oeuvre de quantités d'alcalin supérieures à celles qu'exige le rapport $\text{A}/\text{SnS}_2 = 1$ permet de retrouver l'excès d'alcalin sous la forme de l'amidure ANH_2 et du sulfure A_2S .

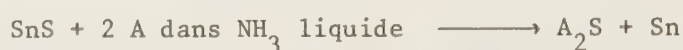
III - DISCUSSION

Il semble donc, contrairement aux observations formulées par Rüdorff et ses collaborateurs (27), que la réduction de SnS_2 ne soit pas la seule réaction à envisager. Il se forme un produit de composition ASnS_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), et pour tout rapport, A mis en oeuvre/ SnS_2 , plus petit que 1, on obtient un mélange de cette phase et de disulfure non combiné; on ne peut guère se baser sur les rapports d'intensités des raies des différents spectres, en raison des conditions d'obtention qui ne sont pas favorables à une bonne cristallisation, pour déterminer la fraction de chaque phase présente dans le mélange.

Pour des concentrations élevées en alcalin et en tout cas, pour tout rapport alcalin/ $\text{SnS}_2 > 1$, le phénomène de réduction se manifeste. Le fait qu'il n'ait pas lieu dans certains cas (rubidium et césium notamment) pour alcalin/ $\text{SnS}_2 < 1$ suggère qu'il traduit une réaction du type :



processus pouvant être suivi de :



Dans le cas du lithium, du sodium, du potassium, il se forme aussi le composé A_1SnS_2 mais la réduction intervient alors qu'une partie du disulfure de départ n'est pas intercalée. Tout se passe comme si pour Li, Na, K on avait compétition entre deux solvants : NH_3 liquide et SnS_2 . La moins grande solubilité dans SnS_2 pourrait correspondre au fait que ces alcalins, petits avec fort pouvoir polarisant, entraînent toujours avec eux des molécules NH_3 .

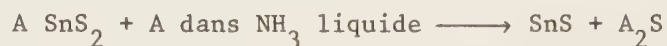
Ces comportements de solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide vis à vis du disulfure d'étain sont en accord, à l'exception du lithium, avec les pouvoirs réducteurs des alcalins dans l'ammoniac liquide (tableau ci-dessous).

Couple	E° (volts)
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	2,34
$\text{Sr} = \text{Sr}^{2+} + 2 e^-$	2,3
$\text{Ba} = \text{Ba}^{2+} + 2 e^-$	2,2
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2 e^-$	2,17
$\text{Cs} = \text{Cs}^+ + e^-$	2,08
$\text{Rb} = \text{Rb}^+ + e^-$	2,06
$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	2,04
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	1,85
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2 e^-$	1,74

Seuls les faits suivants nous semblent pouvoir être dégagés :

1) SnS_2 est réduit par les alcalins en solution dans l'ammoniac liquide. La facilité plus ou moins grande avec laquelle se fait la réduction peut être reliée aux potentiels d'oxydation des alcalins dans l'ammoniac liquide. Le lithium toutefois fait exception.

2) Le mécanisme de réduction pourrait en fait suivre un mécanisme d'insertion et se traduire par :



3) Dans ces conditions les problèmes cinétiques liés à l'insertion peuvent inverser l'ordre prévu au point 1. On peut envisager, pour un alcalin donné, une compétition entre deux solvants : SnS_2 et NH_3 liquide.

Le fort pouvoir polarisant du lithium pourrait être à l'origine de son comportement particulier.

CHAPITRE V

CARACTERISATION DES INTERCALAIRES $ASnS_2$: TYPES STRUCTURAUX, COMPORTEMENT CHIMIQUE

En tubes scellés, à la température ordinaire, l'action de solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide sur SnS_2 mène à des phases uniques $ASnS_2$, $A = Li, Na, K, Rb, Cs$. Ces résultats marquent une différence fondamentale entre le comportement de SnS_2 vis à vis de telles solutions, et ceux de TiS_2 (30) et de ZrS_2 (31).

I - TYPES STRUCTURAUX DES PHASES $ASnS_2$

Les circonstances sont a priori très défavorables pour une étude structurale :

- nous ne disposons que de spectres Debye-Scherrer présentant un nombre limité de raies.
- ces spectres sont souvent de mauvaise qualité, même après un recuit des échantillons.

Pourtant il est possible d'arriver à une bonne connaissance de la structure en s'appuyant, d'une part sur une filiation structurale manifeste avec le réseau SnS_2 , d'autre part, sur les nombreux résultats obtenus simultanément au laboratoire sur les autres séries d'intercalaires.

1) FILIATION AVEC LE RESEAU SnS_2

Les diagrammes de poudre (tableaux XVII, IXX, XX, XXI de l'annexe) sont parfaitement indexables par référence à l'édifice hexagonal de SnS_2 ; en particulier il y a maintien de certaines raies liées uniquement au paramètre a de la base du réseau. L'indexation des spectres de NaSnS_2 , KSnS_2 , RbSnS_2 est possible dans le système hexagonal avec des paramètres a et c (a' et c' désignant ceux de SnS_2) tels que :

$$a \neq a' \qquad c \neq 3(c' + \Delta c')$$

Dans le cas du lithium, il n'y a pas triplement du paramètre c' , mais $c \neq (c' + \Delta c')$. Les exaltations $\Delta c'$ sont d'autant plus importantes que l'ion A^+ est plus gros; le tableau suivant en rend compte.

ASnS_2	$\Delta c'$
$A = \text{Li}$	$0,35 \overset{\circ}{\text{A}}$
$A = \text{Na}$	$0,98 \overset{\circ}{\text{A}}$
$A = \text{K}$	$1,91 \overset{\circ}{\text{A}}$
$A = \text{Rb}$	$2,21 \overset{\circ}{\text{A}}$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des paramètres pour les phases ASnS_2 .

	$a \overset{\circ}{\text{A}}$	$c \overset{\circ}{\text{A}}$
LiSnS_2	$3,65 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{A}}$	$6,25 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{A}}$
NaSnS_2	$3,72 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{A}}$	$20,65 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{A}}$
KSnS_2	$3,72 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{A}}$	$23,44 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{A}}$
RbSnS_2	$3,76 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{A}}$	$24,33 \overset{\circ}{\text{A}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{A}}$

Le triplement et l'exaltation du paramètre c' de SnS_2 , alors que le polygone de base est conservé, suggèrent pour les phases NaSnS_2 , KSnS_2 , RbSnS_2 , l'occupation par l'alcalin de positions entre feuillets successifs $\{\text{SSnS}\}$ la position de l'alcalin se retrouvant identique à elle-même toutes les trois couches. Mais dans le cas du lithium, l'arrangement de l'alcalin ne varie pas d'une couche à l'autre.

2) COORDINENCE DE L'ALCALIN, STRUCTURE DES PHASES ASnS_2

Le problème à résoudre concerne maintenant les positions prises par l'alcalin entre feuillets $\{\text{SSnS}\}$ successifs. Une réponse n'a pu être apportée que par la prise en considération des séries d'intercalaires : A_xTiS_2 , A_xZrS_2 , ASnS_2 . Alors un certain nombre de recoupements et de lois d'évolution se sont manifestés.

Si nous considérons en premier lieu les dérivés du sodium, du potassium et du rubidium, des déterminations structurales précises ont pu être faites pour certains composés, notamment NaTiS_2 et KTiS_2 . Elles ont montré qu'entre feuillets $\{\text{STiS}\}$ l'alcalin exerce soit la coordinence octaédrique, soit la coordinence prismatique. Ceci se traduit directement par le renforcement ou au contraire la disparition de réflexions liées à certains plans que nous pouvons appeler "plans sensibles" : raies 104, 024, 214 intenses en coordinence octaédrique (NaTiS_2), absentes ou très faibles en coordinence prismatique; raies 015, 205, 125 intenses en coordinence prismatique (KTiS_2 , RbTiS_2 , CsTiS_2) mais absentes ou très faibles en coordinence octaédrique. Une justification par le calcul de ces observations a été faite (31) de telle sorte que désormais le simple examen de l'indexation des spectres de poudre permet de connaître la structure des composés intercalaires. La méthode n'est pas fondamentalement différente de celle qui fut mise au point pour les structures spinelles directes et inverses.

Ces calculs montrent que dans les groupes spaciaux R_{3m}^- et R_{3m} qui correspondent respectivement aux deux hypothèses, coordinence octaédrique et coordinence prismatique, les composantes A et B du facteur de structure prennent la forme :

$$A_{(R_{3m}^-)} = 12 \sum f_i \left[\begin{aligned} &\cos \pi \{(h-k) (x-y) + 2 Iz\} \cos \pi i (x+y) \\ &+ \cos \pi \{(k-i) (x-y) + 2 Iz\} \cos \pi h (x+y) \\ &+ \cos \pi \{(i-h) (x-y) + 2 Iz\} \cos \pi k (x+y) \end{aligned} \right]$$

$$B_{(R_{3m}^-)} = 0$$

$$A_{(R_{3m})} = \frac{1}{2} A_{(R_{3m}^-)}$$

$$B_{(R_{3m})} = 6 \sum f_i \left[\begin{aligned} &\sin \pi \{(h-k) (x-y) + 2 Iz\} \cos \pi i (x+y) \\ &+ \sin \pi \{(k-i) (x-y) + 2 Iz\} \cos \pi h (x+y) \\ &+ \sin \pi \{(i-h) (x-y) + 2 Iz\} \cos \pi k (x+y) \end{aligned} \right]$$

Par référence à NaTiS_2 , les positions autorisées par le groupe R_{3m}^- sont :

	Coordonnées	Atomes
3 a	$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & 2/3 \end{array}$	Métal de transition M
3 b	$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1/2 \\ 2/3 & 1/3 & 5/6 \\ 1/3 & 2/3 & 1/6 \end{array}$	Alcalin A
6 c	$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & z \\ 2/3 & 1/3 & (1/3)+z \\ 1/3 & 2/3 & (2/3)+z \\ 0 & 0 & \bar{z} \\ 2/3 & 1/3 & (1/3)-z \\ 1/3 & 2/3 & (2/3)-z \end{array}$	Soufre S

L'occupation par les atomes métalliques des sites octaédriques implique que la cote z du soufre soit voisine de 1/4. Nous posons :

$$z = 1/4 + \alpha \quad \text{avec } \alpha \text{ très petit}$$

Ainsi, le facteur de structure a pour expression, pour un composé A_xMS_2 :

h	k	l	Expression du facteur de structure
1	0	4	$3 (f_M + x f_A + 2 f_S \cos 8 \alpha \pi) \quad (1)$
0	2	4	
2	1	4	
0	1	5	
2	0	5	$3 (f_M - x f_A - 2 f_S \sin 10 \alpha \pi) \quad (2)$
1	2	5	

La valeur de α ne peut être connue qu'en faisant une étude structurale complète; mais il est possible d'en déterminer une valeur très approchée en considérant que la distance qui sépare une couche de soufre de la couche du métal de transition la plus proche dans le composé A_xMS_2 , est peu différente de celle rencontrée dans la structure d'accueil. Elle est estimée à 0,018 pour le composé $KZrS_2$ et 0,012 pour $NaSnS_2$. Le rapport des intensités calculées à partir des expressions (1) et (2) est de :

$$\frac{I_{104}}{I_{015}} \neq 270 \text{ pour } KZrS_2$$

$$\frac{I_{104}}{I_{015}} \neq 10 \text{ pour } NaSnS_2$$

Ce qui démontre que la raie 015 est beaucoup plus faible que la raie 104 et ne peut pratiquement pas être observée. Le même calcul prouve que les raies 205 et 125 sont également beaucoup plus faibles que les raies 024 et 214.

Un raisonnement identique peut être appliqué au groupe spatial R_{3m} qui correspond à la coordinence prismatique de l'alcalin. Tous les atomes sont en position 3a : 0, 0, z; 2/3, 1/3, 1/3 + z; 1/3, 2/3, 2/3 + z avec :

$$z_M = 0$$

$$z_A = 1/6$$

$$z_{S_1} = 5/12 - \beta$$

$$z_{S_2} = 7/12 + \beta'$$

Dans le cas du groupe R_{3m}^- , tous les atomes de soufre jouent un rôle identique avec pour chacun d'eux un environnement métallique octaédrique. Dans le cas du groupe R_{3m} , les atomes de soufre S_1 sont en site prismatique, alors que les atomes de soufre S_2 occupent des sites octaédriques. Nous admettons donc que β puisse être légèrement différent de β' . L'expression du facteur de structure pour un composé A_xMS_2 est donc :

h	k	l	Expression du facteur de structure
$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 4 \\ 4 \end{array} \right.$	$3\{f_M - x f_A \cos \pi/3 - f_S \cos (1/3 - 8 \beta)\pi - f_S \cos (1/3 - 8 \beta')\pi\}$ $- 3\{i x f_A \sin \pi/3 + f_S \sin (1/3 - 8 \beta)\pi - f_S \sin (1/3 - 8 \beta')\pi\}$
$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 0 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 5 \\ 5 \end{array} \right.$	$3\{f_M + x f_A \cos \pi/3 + f_S \cos (1/6 - 10 \beta)\pi + f_S \cos (1/6 - 10 \beta')\pi\}$ $- 3\{i x f_A \sin \pi/3 - f_S \sin (1/6 - 10 \beta)\pi + f_S \cos (1/6 - 10 \beta')\pi\}$

Il est bien évident que les valeurs de β et β' ne peuvent être déterminées qu'à l'aide d'une étude structurale complète. Cependant, comme précédemment pour α , il est possible d'en calculer une valeur approchée. Le rapport des intensités des raies 104 et 015 pour le dérivé $NaZrS_2$:

$$\frac{I_{104}}{I_{015}} \neq 0,03$$

établit que dans le groupe R_{3m}^- , la raie 015 est beaucoup plus intense que la raie 104. Un calcul identique démontre que les raies 205 et 125 sont également plus intenses que les raies 024 et 214.

L'examen des intensités relatives des raies 104, 024, 214 et 015, 205 125 des spectres X des phases $ASnS_2$, conjugué aux résultats précédents établit l'appartenance des dérivés :

- $KSnS_2$, $RbSnS_2$ au type (Ib) à coordinence prismatique (groupe R_{3m})
- $NaSnS_2$ au type (Ia) à coordinence octaédrique (groupe R_{3m}^-)

Considérons maintenant le cas de LiSnS_2 . Une étude comparative des spectres de poudre de LiSnS_2 et LiTiS_2 (tableaux 17, 18 de l'annexe) dont la structure a été déterminée par M. DANOT, établit clairement leur isotypie. Le réseau est du type NiAs , c'est à dire que le lithium occupe les sites octaédriques (en $0, 0, 1/2$) du réseau d'accueil. L'exaltation $\Delta c'$ du paramètre c' de SnS_2 est de $0,35 \text{ \AA}$ et de $0,49 \text{ \AA}$ pour LiTiS_2 .

La figure 42 illustre les différents modèles structuraux rencontrés.

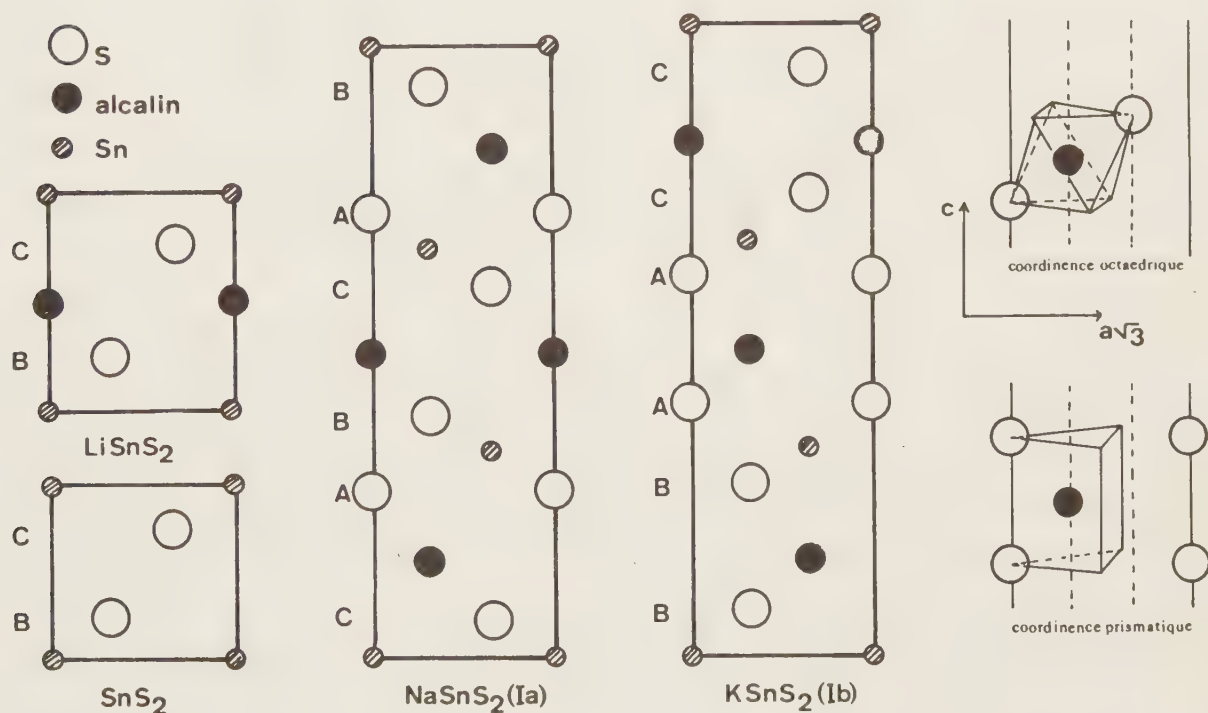


Fig. 42.- Coupe selon un plan $11\bar{2}0$ des différents modèles structuraux.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que les phases KSnS_2 et RbSnS_2 (Ib) sont exactement antiisocstructurales du dérivé $\text{Ti}_{1/6}\text{NbS}_2$ dans lequel le niobium est en site prismatique, alors que le titane occupe les sites octaédriques entre les feuillets $\{\text{S-Nb-S}\}$ (fig. 43).

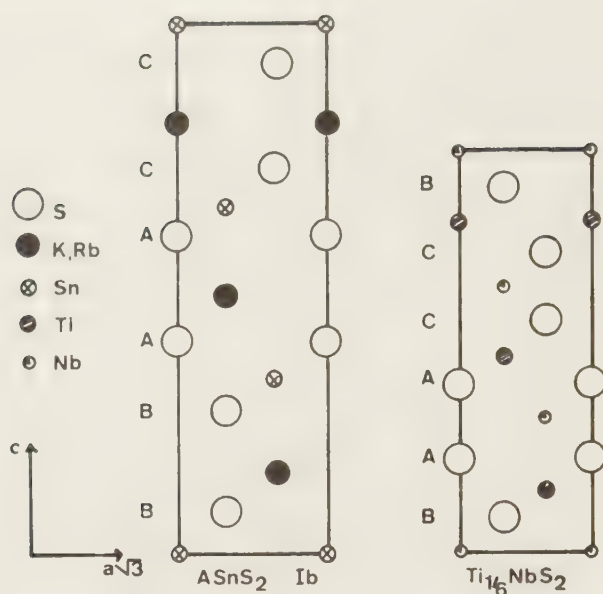


Fig. 43 .- Coupe selon le plan $11\bar{2}0$ montrant l'analogie structurale entre $ASnS_2$ (Ib) et $Ti_{16}NbS_2$.

On peut établir une systématique structurale prenant appui sur l'ordre de répétition des feuillets sulfurés et la coordinence prise par l'alcalin (tableau IX). Si on représente par $(BC)_n$ la succession des feuillets sulfurés dans l'édifice CdI_2 de SnS_2 , elle reste $(BC)_n$ dans la structure $NiAs$ de $LiSnS_2$ mais devient $(CAB\ CAB)_n$ pour $NaSnS_2$ et $(BB\ AA\ CC)_n$ pour $KSnS_2$ et $RbSnS_2$. L'étain est toujours en site octaédrique; l'alcalin exerce une coordinence octaédrique entre couches décalées B et C dans le cas de Li, C et A, B et C, A et B dans le cas de Na, mais est en site prismatique entre les couches superposables B et B, A et A, C et C dans les cas de K et de Rb.

II - COMPORTEMENT CHIMIQUE DES PHASES $ASnS_2$

1) ACTION DE L'AMMONIAC

Les dérivés résultant de l'interaction entre les solutions de lithium ou de sodium dans l'ammoniac liquide et le disulfure d'étain contiennent toujours de l'ammoniac. Dans le cas du potassium il est possible, en opérant très rapidement d'obtenir des produits exempts d'ammoniac. Enfin, dans le cas du rubidium et du césium il n'y en a jamais.

COMPOSE	Description en maille hexagonale Gr. spatial		Succession des feuillets	C O O R D I N E N C E		SUCCESION DES COUCHES
	Gr. spatial	paramètres		Etain	Alcalin	
SnS_2	$P \bar{3}m 1$	$a = 3,64 \text{ \AA}$ $c = 5,90 \text{ \AA}$	$(BC)_n$	octaédrique		$(\text{Sn S } \square \text{ S})_n$ B C
LiSnS_2	$P \bar{3}m 1$	$a = 3,65 \text{ \AA}$ $c = 6,25 \text{ \AA}$	$(BC)_n$	octaédrique	oactaédrique	$(\text{Sn S Li S})_n$ B C
NaSnS_2	$R \bar{3}m$	$a = 3,72 \text{ \AA}$ $c = 20,65 \text{ \AA}$	$(CAB \text{ CAB})_n$	octaédrique	octaédrique	$(\text{Sn S Na S Sn S Na S Sn S Na S})_n$ C A B C A B
KSnS_2	$R 3$	$a = 3,72 \text{ \AA}$ $c = 23,44 \text{ \AA}$	$(BB \text{ AA CC})_n$	octaédrique	prismatique	$(\text{Sn S K S Sn S K S Sn S K S})_n$ B B A A C C
RbSnS_2	$R 3$	$a = 3,76 \text{ \AA}$ $c = 24,33 \text{ \AA}$	$(BB \text{ AA CC})_n$	octaédrique	prismatique	$(\text{Sn S Rb S Sn S Rb S Sn S Rb S})_n$ B B A A C C

TABLEAU IX - *Systématique structurale*

Deux observations essentielles se dégagent des nombreuses expériences réalisées :

- la quantité maximale d'ammoniac fixée est de trois molécules par motif ASnS_2 aussi bien pour le lithium que pour le sodium, elle est légèrement plus faible pour le potassium (nous avons atteint KSnS_2 , $2,78 \text{ NH}_3$ au maximum). Cependant cette quantité limite est d'autant plus rapidement atteinte que l'alcalin est plus petit. Avec le lithium et le sodium l'obtention d'un produit de composition $\text{ASnS}_2, 3 \text{ NH}_3$ est réalisée par interaction de quelques minutes entre la solution d'alcalin dans l'ammoniac liquide et SnS_2 , alors que dans le cas du potassium, au bout d'une demi-heure, nous atteignons seulement la composition $\text{KSnS}_2, 2,78 \text{ NH}_3$.

- l'ammoniac est très peu solidement lié : dans tous les cas, un vide de 10^{-3} Torr suffit pour l'éliminer complètement, avec chauffage à 200°C dans le cas de KSnS_2 , 230°C pour NaSnS_2 et 250°C pour LiSnS_2 .

Dans le cas des composés intercalaires du graphite, Rüdorff (32) a mis en avant un processus de fixation de l'ammoniac qui s'identifie à une substitution de l'alcalin par le groupement NH_3 . En lavant à l'ammoniac des phases telles que C_8K , il aboutit à des produits où l'ammoniac se serait partiellement substitué à l'alcalin, occupant désormais le tiers des positions de celui-ci.

Dans le cas de nos phases, la quantité très nettement supérieure d'ammoniac qui intervient, interdit une telle interprétation. Les deux remarques précédentes militent par contre en faveur d'ammoniac peu lié, en relation avec la place disponible dans la structure et le pouvoir polarisant de l'alcalin. Il y a en effet d'autant plus d'ammoniac fixé et le processus de fixation est d'autant plus rapide que l'alcalin est plus petit. Par ailleurs l'ammoniac est d'autant plus solidement lié que le pouvoir polarisant de l'alcalin est plus grand.

La fixation de molécules d'ammoniac entraîne une nouvelle exaltation du paramètre c , traduisant un écartement supplémentaire des feuilletts $\{\text{SSnS}\}$, le paramètre a étant conservé. L'analyse de l'indexation des spectres Debye-Scherrer (donnés dans les tableaux XXII...XXIV de l'annexe) permet de conclure à l'appartenance de ces phases $\text{ASnS}_2, y \text{ NH}_3$ au groupe R_{3m} , alors que LiSnS_2 est du type NiAs et NaSnS_2 du groupe R_{3m}^- ; l'insertion de l'ammoniac détermine donc le modèle structural. Le tableau suivant donne les paramètres de $\text{LiSnS}_2, 3 \text{ NH}_3$; $\text{NaSnS}_2, 3 \text{ NH}_3$ et $\text{KSnS}_2, 2,78 \text{ NH}_3$.

	a	c
LiSnS ₂ , 3 NH ₃	3,68 Å ± 0,01 Å	26,82 Å ± 0,05 Å
NaSnS ₂ , 3 NH ₃	3,67 Å ± 0,01 Å	27,53 Å ± 0,05 Å
KSnS ₂ , 2,78 NH ₃	3,66 Å ± 0,01 Å	26,61 Å ± 0,05 Å

2) ACTION DE L'EAU

Si l'on opère sans précautions, en lavant les produits à l'eau, ceux-ci sont tous détruits et l'on récupère la quantité correspondante de disulfure SnS₂ avec dégagement d'hydrogène.



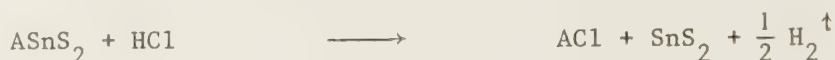
La réaction appliquée à un mélange ASnS₂ + SnS₂ constitue d'ailleurs un bon test de vérification analytique.

Nous avons cherché à éviter la destruction totale de nos produits et à réaliser une insertion comme dans le cas de l'ammoniac. En opérant sous une tension très faible de vapeur d'eau, de l'ordre de 20 mm de mercure, il nous a été possible d'observer dans le cas du potassium, une réaction avec l'alcalin inséré et formation d'une phase A(OH)SnS₂ avec dégagement d'hydrogène. Ces phases se caractérisent par une exaltation supplémentaire du paramètre c. Si la quantité d'eau mise en oeuvre dépasse celle qui est nécessaire à la réalisation de la réaction précédente, alors un nouveau processus intervient correspondant à l'introduction de molécules H₂O dans la structure. Nous avons pu isoler un produit de composition K(OH)(H₂O)SnS₂ dont le spectre (tableau XXV de l'annexe) correspond à une dilatation très proche de celle observée pour KSnS₂, 2,78 NH₃ :

$$\begin{aligned} a &= (3,66) \pm (0,03) \text{ Å} \\ c &= (26,85) \pm (0,10) \text{ Å} \end{aligned}$$

3) ACTION DE L'OXYGENE, DU CHLORE ET DU GAZ CHLORHYDRIQUE

Dans tous les essais qui ont été réalisés, quelles que soient les conditions opératoires (température, pression) nous n'avons pu éviter une destruction de nos produits. Ainsi dans le cas de HCl la réaction s'écrit :



Le processus est tout à fait similaire à celui qui a été observé pour les séries A_xTiS_2 et A_xZrS_2 .

Les propriétés chimiques des phases ASnS_2 apportent donc de nouvelles preuves quant à leur nature de "composés intercalaires". On peut distinguer deux sortes de réactions :

- des réactions d'addition avec fixation du réactif : c'est le cas de l'ammoniac et de l'eau. Il en résulte un écartement supplémentaire des feuillets $\{\text{SnS}\}$.

- des réactions de destruction avec régénération du réseau d'accueil : cas de l'oxygène, du chlore, du gaz chlorhydrique.

Ce sont là des comportements typiques de composés intercalaires.

Les conclusions précédentes rendaient particulièrement intéressante une étude du comportement thermique des phases ASnS_2 . Deux schémas pouvaient être avancés :

- ou bien on assisterait à un départ progressif de l'alcalin conduisant à une série de phases nouvelles de moins en moins riches en alcalin selon le schéma observé dans le cas des composés intercalaires du graphite où le dérivé C_8A , le plus riche en alcalin A, mène tour à tour à C_{24}A , C_{36}A , C_{48}A , C_{60}A où A n'est

plus présent entre tous les feuillets de la structure graphitoïde. D'ailleurs de tels composés de stades II, IV ont été trouvés au laboratoire pour les intercalaires A_xTiS_2 et A_xZrS_2 .

- ou bien l'alcalin réagirait avec la structure d'accueil auquel cas, peut être, obtiendrions-nous des thioestannites.

C'est cette deuxième proposition qui se trouve vérifiée, mais, comme l'instabilité de l'étain III le laissait d'ailleurs prévoir, il n'y a pas formation de thioestannites. Il se produit au contraire une réduction de SnS_2 en SnS et étain métallique avec formation simultanée de sulfure alcalin partiellement ou totalement dissocié en métal alcalin et soufre. Tous nos produits sont détruits au-delà de $400^\circ C$. Ceci peut d'ailleurs rendre compte de l'échec des quelques tentatives de préparation que nous avons faites par voie sèche.

CHAPITRE VI

LE SYSTEME CALCIUM-TiS₂

Le calcium, dont le rayon ionique, $r_{Ca^{++}} = 0,94 \text{ \AA}$, est voisin de celui du sodium, $r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$, est susceptible de mener à des phases Ca_xTiS_2 voisines des phases Na_xTiS_2 . Cependant les divers facteurs dont les chapitres précédents nous font entrevoir le rôle physique et structural, suggèrent que le système Ca-TiS₂ ne devrait pas être la simple répétition du système Na-TiS₂. Le facteur géométrique n'est en effet pas le seul à intervenir et les deux charges portées par l'ion Ca^{++} introduisent un paramètre supplémentaire conférant un intérêt particulier à cette étude d'un système mettant en jeu un alcalino-terreux.

I - RAPPEL DU SYSTEME Na-TiS₂

Ce système a été étudié au laboratoire par Michel DANOT et Jean BICHON (30) parallèlement à nos propres travaux sur sodium-SnS₂. En faisant varier de façon progressive la valeur du rapport Na/TiS₂, à la température ordinaire, trois phases non stoechiométriques Na_xTiS_2 ont été obtenues :

- la première, notée Ia, correspond à $0,79 < x \leq 1$.
- la deuxième, Ib, couvre le domaine de composition défini par $0,38 < x < 0,72$.
- la troisième, notée II, existe entre les limites : $0,17 < x < 0,33$.

La première phase présente la structure NaHF₂ groupe spatial $R\bar{3}_m$, avec coordinence octaédrique de l'alcalin; les paramètres sont, pour la composition Na_1TiS_2 : $a = 3,469 \text{ \AA}$ et $c = 20,58 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire $3(c'TiS_2 + \Delta c')$). La seconde

est du mode "prismatique" tel que nous l'avons décrit pour KSnS_2 ; pour $\text{Na}_{0,55}\text{TiS}_2$ les paramètres valent $a = 3,433 \text{ \AA} \neq a'\text{TiS}_2$ et $c = 20,94 \text{ \AA} \neq 3(c'\text{TiS}_2 + \Delta c')$. Cependant ces phases présentent quelques caractères originaux, en raison même de leur non-stoechiométrie. C'est ainsi que les paramètres cristallographiques évoluent en fonction de la teneur en alcalin (fig. 44).

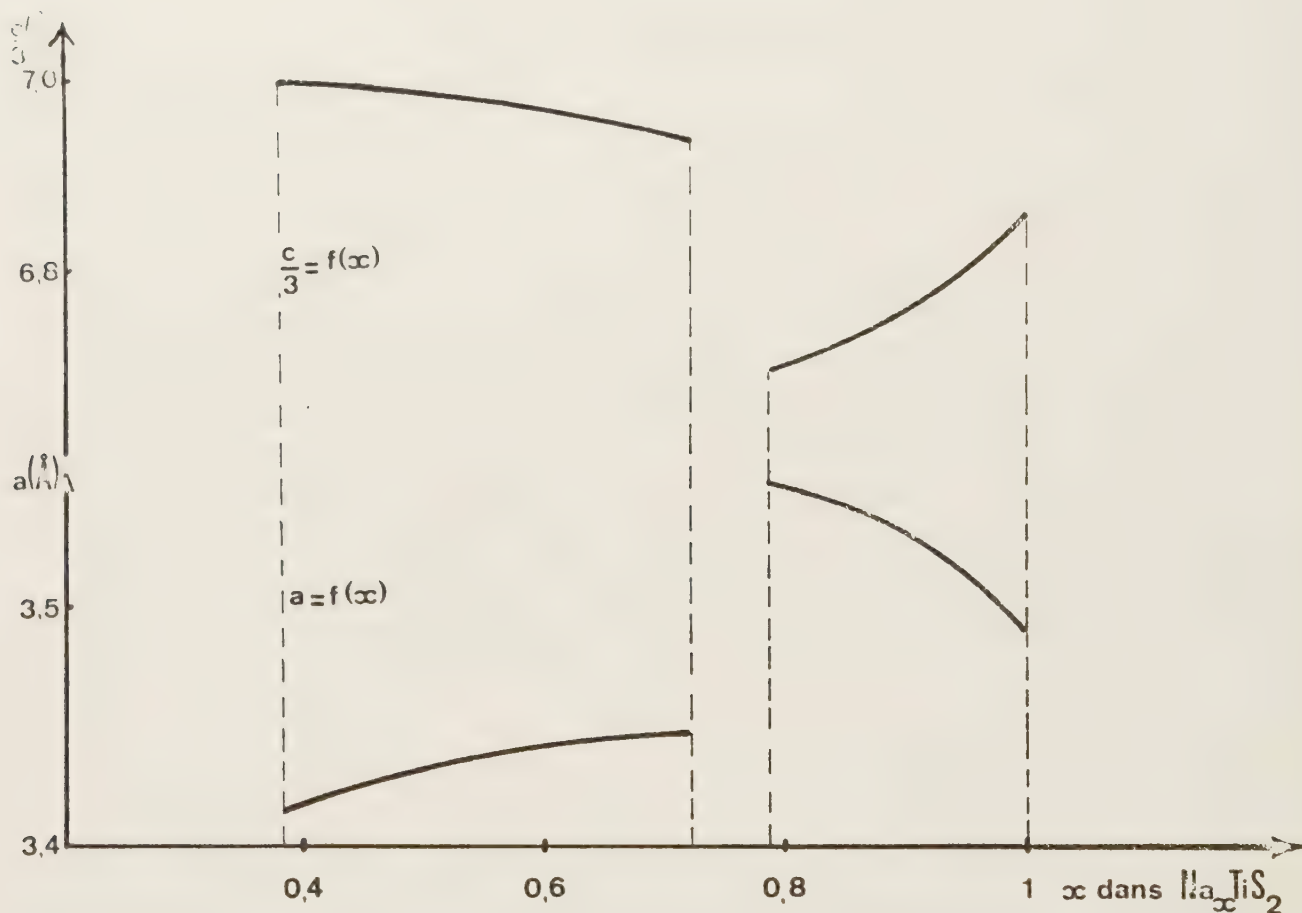


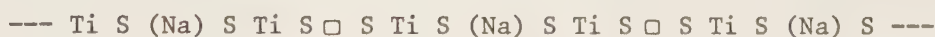
Fig. 44 .- Variation des paramètres en fonction de x-phases Ia et Ib de Na_xTiS_2 .

Or d'une phase à l'autre, le sens de ces variations est inversé. Nous discuterons de ce fait au chapitre VII. Il se retrouve systématiquement dans tous les cas de non-stoechiométrie : dans une phase à coordinence octaédrique de l'alcalin (phase Ia) le paramètre c croît avec la teneur en alcalin, dans une phase à coordinence prismatique (phase Ib) il décroît de façon apparemment anormale lorsque la teneur en alcalin augmente.

La troisième phase est notée "II" car, contrairement aux deux précédentes, elle correspond à l'occupation par l'alcalin d'une sur deux seulement des couches de sites disponibles du réseau d'accueil. La notation II rappelle les phases de stade II des composés intercalaires du graphite. Les paramètres s'expriment simplement en fonction de ceux de TiS_2 , pour $\text{Na}_{0,33}\text{TiS}_2$:

$$\begin{array}{ll} a = 3,406 \text{ \AA} & \neq a' \text{ TiS}_2 \\ c = 38,13 \text{ \AA} & \neq 3 c' (\text{NaTiS}_2) + 3 c' (\text{TiS}_2) \text{ soit} \\ & 6 c' (\text{TiS}_2) + 3 \Delta c' \end{array}$$

Le paramètre c correspond à l'empilement de six mailles TiS_2 ayant accueilli 3 couches de sodium. Selon l'axe c, la succession des feuillets est la suivante :



On peut représenter cette phase Na_xTiS_2 sous la forme $(\text{S Ti S Na}_{2x} \text{ S Ti S } \square)_n$. Le peuplement de chaque couche d'alcalin est $2x$. La coordinence de l'alcalin n'a pu être précisée.

II - LE SYSTEME CALCIUM- TiS_2

En tubes scellés, à la température ordinaire, selon le procédé décrit au chapitre IV le calcium réagit avec le disulfure TiS_2 pour mener à des produits de composition $\text{Ca}_x(\text{NH}_3)_y\text{TiS}_2$. Un chauffage sous 10^{-3} torr à 370°C permet l'élimination totale de l'ammoniac. Deux phases Ca_xTiS_2 peuvent alors être caractérisées :

- Les limites de la première $0,30 < x \leq 0,50$, résultent d'une étude des variations paramétriques en fonction de la composition. La figure 45 rend compte des courbes $a = f(x)$ et $c = f(x)$.

La composition des échantillons est vérifiée par analyse chimique. Titane et soufre sont dosés comme précédemment. Le calcium est déterminé par absorption atomique. Ce dosage doit être effectué en s'entourant de beaucoup de précautions : il est en effet nécessaire d'éliminer de la solution la totalité du

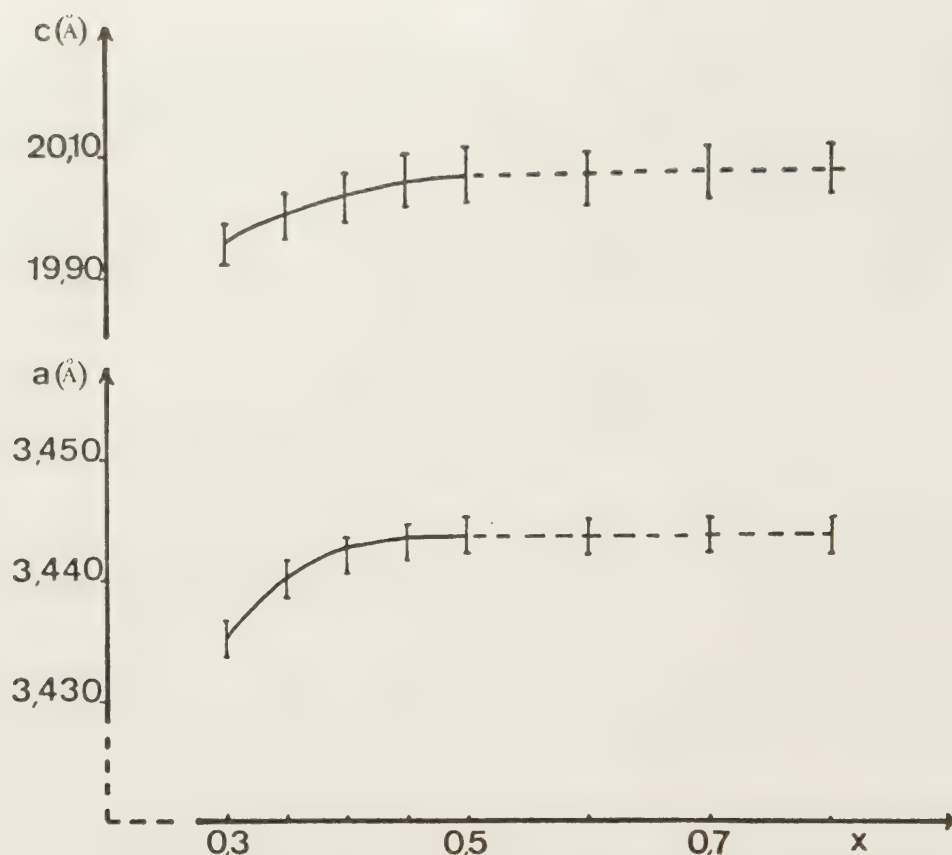


Fig. 45.- Variation des paramètres en fonction de x-phase Ia.

titane pour éviter la formation d'un titanate dans la flamme. L'emploi d'un mélange d'acétylène et de protoxyde d'azote est par ailleurs recommandé : la température atteinte (2900°C), au lieu de 2000°C avec l'air et l'acétylène, est suffisante pour dissocier toute trace de titanate et aussi de sulfate éventuellement formé lors de la mise en solution.

- Les limites de la deuxième phase, moins précises sont estimées uniquement à partir des diagrammes de poudre : $0,13 < x < 0,25$.

Les tableaux XXVI et XXVII de l'annexe donnent les spectres Debye Scherrer des deux phases Ca_xTiS_2 .

L'examen du spectre de la première établit clairement son isotypie avec Na_xTiS_2 forme Ia ($0,79 < x \leq 1$) dont le spectre est également donné dans le tableau XXX de l'annexe. La méthode des plans sensibles nous permet de conclure à la pratique d'une coordinence octaédrique du calcium : raies 104, 024, 214 intenses, raies 015, 205 et 125 absentes. La valeur du coefficient α (expli-

cité dans le chapitre V) est de 0,012; nous placons alors dans le groupe R_{3m}^- :

- le titane en positions 3a (0, 0, 0 d'homologues $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$)
- le calcium en positions 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$, d'homologues $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{6}$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{5}{6}$)
- le soufre en positions 6c (0, 0, z, d'homologues $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} + z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} + z;$
0, 0, $\bar{z}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} - z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} - z$; avec $z; = 0,262$)

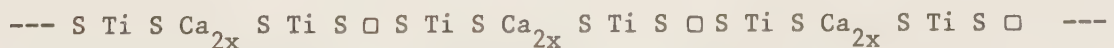
Il n'est pas possible d'envisager un modèle pour la deuxième phase. Il semble toutefois probable qu'il s'agit d'une phase II ainsi que le suggèrent les remarques suivantes :

- La période, perpendiculairement aux feuillets, est probablement du type 6c'. En considérant en effet un paramètre c logiquement égal dans une phase II à :

$$c = c (\text{Ca}_{0,50}\text{TiS}_2) + 3 c' \text{TiS}_2 = 37,11 \text{ \AA}$$

nous aurions, toujours par référence aux autres phases II préparées au laboratoire, une première raie 006 à 6,18. Or nous observons une première raie à 6,21.

- La limite supérieure de la phase II est exactement la moitié de celle de la phase I ce qui correspondrait au même peuplement limite des couches dans le modèle :



Nous ne pouvons être plus affirmative en raison de la mauvaise qualité des spectres. On peut indexer ceux-ci avec un système de paramètres en 6 c et 2 a mais le résultat nous semble trop imprécis pour autoriser une conclusion définitive.

CHAPITRE VII

FACTEURS PHYSIQUES ET STRUCTURAUX DANS LES SÉRIES D'INTERCALAIRES A_xMS_2

Le nombre des résultats obtenus au laboratoire sur les composés intercalaires est désormais fort important. Nous disposons de données chimiques, structurales et physiques portant sur des séries de dérivés de TiS_2 (M. DANOT, J. BICHON et nous-même), ZrS_2 (Luc TRICHET et J. COUSSEAU), HfS_2 (M. SPIESSER, M. MOREAU), SnS_2 (nous-même).

Il nous a semblé possible de dégager un certain nombre de lois générales susceptibles de revêtir ensuite un caractère prévisionnel pour d'autres séries non encore élaborées.

I - BREF RAPPEL DES SÉRIES A_xZrS_2 ET A_xTiS_2

Le tableau IX rappelle les résultats essentiels concernant ces séries. Les chiffres I, II, IV signifient qu'il s'agit de phases des stades I, II, IV. Les indices a et b caractérisent la coordinence de l'alcalin : Ia phase à coordinence octaédrique (R_{3m}^-), Ib phase à coordinence prismatique (R_3 ou R_{3m}).

II - LE PROBLEME DE LA LIAISON DANS LES INTERCALAIRES : DEFINITION DU COMPOSE INTERCALAIRE

Un certain nombre de faits nous semblent permettre désormais d'apporter une réponse à ce problème :

1°) Dans une phase Ia, le paramètre c croît avec la teneur en alcalin; dans une phase Ib, il décroît de façon apparemment anormale lorsque x croît (fig. 44)

SYSTEME	PHASES I	PHASES II	PHASES IV
$\text{Li}_x \text{TiS}_2$	$0 < x \leq 1$ $\text{Li}_1 \text{TiS}_2$: $a = 3,435 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 6,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$		
$\text{Na}_x \text{TiS}_2$	$\text{Ia} : 0,79 < x \leq 1$ $\text{Na}_1 \text{TiS}_2$: $a = 3,469 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 20,58 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $\text{Ib} : 0,38 < x < 0,72$ $\text{Na}_{0,55} \text{TiS}_2$: $a = 3,433 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 20,94 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,17 < x < 0,33$ $\text{Na}_{0,33} \text{TiS}_2$: $a = 3,406 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 38,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$	
$\text{K}_x \text{TiS}_2$	$\text{Ib} : 0,28 < x \leq 1$ $\text{K}_1 \text{TiS}_2$: $a = 3,488 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $b = 22,83 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,14 < x < 0,16$ $\text{K}_{0,15} \text{TiS}_2$: $a = 3,41 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $b = 41,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$	$0,06 < x < 0,08$ $\text{K}_{0,08} \text{TiS}_2$: $a = 3,405 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $b = 75,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$
$\text{Rb}_x \text{TiS}_2$	$\text{Ib} : 0,42 < x \leq 1$ $\text{Rb}_1 \text{TiS}_2$: $a = 3,427 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 24,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,12 < x < 0,32$ $\text{Rb}_{0,26} \text{TiS}_2$: $a = 3,404 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 41,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$	$0,04 < x < 0,06$ $\text{Rb}_{0,05} \text{TiS}_2$: $a = 3,400 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $c = 75,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$
$\text{Cs}_x \text{TiS}_2$	$\text{Ib} : 0,56 < x \leq 1$ $\text{Cs}_1 \text{TiS}_2$: $a = 3,500 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 24,51 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,08 < x < 0,10$ $\text{Cs}_{0,09} \text{TiS}_2$: $a = 3,410 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 43,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$	$0,03 < x < 0,04$ $\text{Cs}_{0,04} \text{TiS}_2$: $a = 3,404 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $c = 76,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$
$\text{Li}_x \text{ZrS}_2$	$\text{Ia} : 0,25 < x \leq 1$ $\text{Li}_1 \text{ZrS}_2$: $a = 3,603 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 18,75 \pm 0,04 \text{ \AA}$		
$\text{Na}_x \text{ZrS}_2$	$\text{Ia} : 0,64 < x \leq 1$ $\text{Na}_1 \text{ZrS}_2$: $a = 3,666 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 20,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$x = 0,32$ $\text{Na}_{0,32} \text{ZrS}_2$: $a = 3,640 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 39,84 \pm 0,10 \text{ \AA}$	
$\text{K}_x \text{ZrS}_2$	$\text{Ia} : x = 1$ $\text{K}_1 \text{ZrS}_2$: $a = 3,718 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 22,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $\text{Iab} : x = 0,86$ $a = 3,666 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 67,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$ $\text{Ib} : 0,42 < x < 0,71$ $\text{K}_{0,58} \text{ZrS}_2$: $a = 3,637 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 23,22 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,18 < x < 0,30$ $\text{K}_{0,196} \text{ZrS}_2$: $a = 3,644 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 39,83 \pm 0,10 \text{ \AA}$	
$\text{Rb}_x \text{ZrS}_2$	$\text{Ib} : 0,54 < x < 0,75$ $\text{Rb}_{0,75} \text{ZrS}_2$: $a = 3,657 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 24,05 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$x = 0,33$ $\text{Rb}_{0,33} \text{ZrS}_2$: $a = 3,643 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 48,85 \pm 0,10 \text{ \AA}$	
$\text{Cs}_x \text{ZrS}_2$	$\text{Ib} : 0,56 < x < 0,66$ $\text{Cs}_{0,64} \text{ZrS}_2$: $a = 3,644 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 25,23 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$x = 0,37$ $\text{Cs}_{0,37} \text{ZrS}_2$: $a = 3,636 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 50,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$	

- TABLEAU IX - Résultats concernant les séries A_xTiS_2 et A_xZrS_2 .

du chapitre précédent).

2°) Pour un même type structural et pour une composition donnée, l'exaltation Δc observée est directement proportionnelle à la taille de l'ion alcalin inséré (fig. 46 sur les séries $A_{0,7}TiS_2$ de type prismatique et A_1ZrS_2 de type octaédrique).

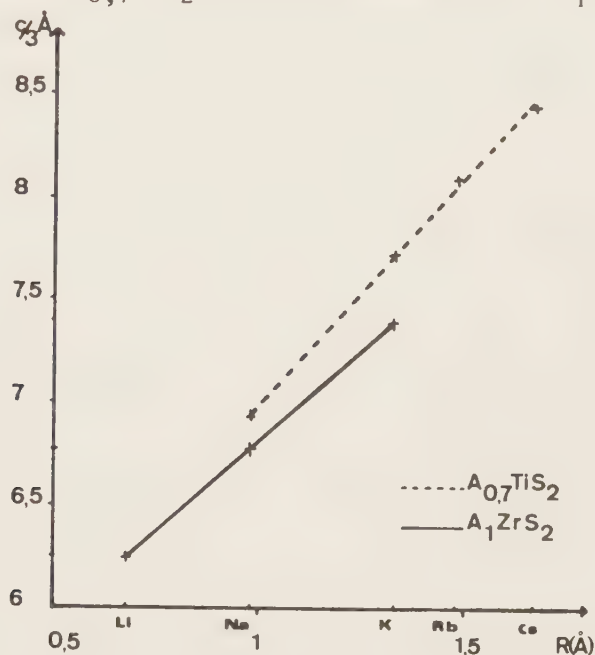


Fig. 46.- Exaltation du paramètre en fonction du rayon ionique.

3°) Les propriétés chimiques obligent à reconnaître deux types de réactions :

- des réactions de destruction avec régénération du réseau d'accueil et obtention d'un composé de l'alcalin.

- des réactions d'addition avec fixation du réactif. Le cas de l'ammoniac est à ce propos le plus significatif. La fixation de l'ammoniac dépend de la place disponible et du pouvoir polarisant du cation inséré.

Ce comportement chimique montre que, dans une certaine mesure, le composé intercalaire est assimilable à une solution : on peut récupérer le solvant (réseau d'accueil) et le soluté (inséré). L'alcalin garde dans une large mesure son comportement propre.

Les phases M_xNbS_2 ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) ne répondent

pas évidemment à cette définition : ce sont des composés ternaires sulfurés.

4°) Toutes ces phases sont des paramagnétiques de Pauli.

La dernière proposition implique une délocalisation électronique selon le modèle $A_x^+ (MS_2)^{x-}$. Dans ces conditions, les variations paramétriques observées lorsque x a un domaine d'existence étendu, peuvent procéder de l'antagonisme de deux facteurs :

- un facteur géométrique lié à la taille de l'ion A^+ et qui tend à provoquer l'exaltation $\Delta c'$.

- un facteur électrique d'attraction entre couches A^+ et feuillets $(MS_2)^-$ qui tend à contrecarrer l'effet précédent.

Dans le cas d'une phase "prismatique", Ib, l'environnement de l'alcalin est "lâche". Le facteur géométrique exerce son effet maximum dès les plus faibles teneurs en alcalin et la place disponible entre feuillets sulfurés autorise la présence de quantités croissantes d'alcalin sans exaltation supplémentaire. Le facteur électrique joue alors un rôle prédominant; son effet croît avec la quantité d'alcalin inséré et provoque la contraction apparemment anormale de c lorsque x augmente. Toutes les phases avec coordinence prismatique de l'alcalin présentent ce phénomène, si bien qu'à l'inverse, le type de loi de variation du paramètre c en fonction de la composition est susceptible de fournir une hypothèse de travail valable pour les déterminations structurales. Dans une phase octaédrique l'édifice est compact, une augmentation de la teneur en alcalin ne peut plus provoquer une nouvelle contraction d'origine électrique du fait d'exigences géométriques plus strictes on observe au contraire une exaltation de c lorsqu'augmente le taux de remplissage des sites réservés à l'alcalin, le facteur géométrique étant alors prépondérant.

Luc TRICHET a développé une importante étude RMN (32) qui montre que l'électron de l'alcalin est bien délocalisé au niveau du feuillet MS_2 , et non dans la couche insérée elle-même, comme l'a suggéré Phillips pour le composé $Li_{0,30}Ti_{1,1}S_2$ (33).

III - COORDINENCE OCTAÉDRIQUE OU PRISMATIQUE

Il peut être intéressant enfin de discuter de la stabilité des modèles Ia et Ib.

Nous avons observé qu'un état O_h est d'autant plus favorisé que l'alcalin est petit et que la teneur en cet élément est élevée. Ce dernier fait s'explique très bien par l'augmentation de la charge des anions. En effet, dans un polyèdre de coordination prismatique, les répulsions inter-anioniques sont plus fortes que dans un octaèdre où les anions sont plus éloignés les uns des autres. L'octaèdre représente le meilleur équilibre des distances et s'accommode de charges anioniques plus importantes : ainsi, il est normal que, pour un alcalin donné, la forme Ia existe pour les grandes valeurs de x .

Le facteur taille intervient dans le même sens : si l'alcalin est petit, les couches sulfurées restent proches et l'état prismatique ne saurait être stable.

Un troisième facteur doit également être considéré : il s'agit de la nature de l'élément de transition présent dans le réseau. Dans le cas du potassium par exemple, $KTiS_2$ présente une coordinence prismatique de l'alcalin, et $KZrS_2$ un environnement octaédrique. Ce fait va encore dans le même sens que notre première remarque : la liaison Ti-S, plus forte, plus covalente, que la liaison Zr-S, favorise l'état prismatique.

Ainsi, dans des séries telles que A_xVS_2 , A_xNbS_2 , A_xTaS_2 , les coordinences octaédriques les plus nombreuses seront à attendre pour les systèmes dérivés de TaS_2 .

IV - FACTEURS ÉLECTRONIQUES

Les phases préparées par nous-même mettent en évidence l'importance de facteurs électroniques.

Considérons le cas de $Ca_{0,50}TiS_2$. Cette phase se rattache à la série

des intercalaires à coordinence octaédrique, tout comme Na_1TiS_2 , cependant que $\text{Na}_{0,50}\text{TiS}_2$ appartient au type Ib (coordinence prismatique de l'alcalin). Deux remarques essentielles peuvent être formulées :

- alors que le facteur géométrique de taille de l'inséré est équivalent dans les deux cas, la limite supérieure est pour le calcium exactement la moitié de ce qu'elle est pour le sodium. Ceci introduit directement le rôle de la charge portée par l'inséré. En désignant par y le nombre d'électrons cédés au squelette d'accueil, le produit xy est constant: $xy = 1$. Il serait évidemment d'un grand intérêt d'insérer le cation Al^{+++} pour vérifier l'existence d'une limite $x = 0,33$. Les expériences que nous avons pu tenter par électrolyse d'une solution d'iodure d'aluminium dans l'ammoniac liquide avec une cathode en TiS_2 n'ont malheureusement mené à aucun résultat. Mais il est très important de signaler que dans le cas de TaS_2 l'insertion d'aluminium a été menée à bien par F.J. DI SALVO, G.W. HULL, L.H. SCHWARTZ, J.M. VOORHOEVE, J.V. WASZCZAK (34) : la limite supérieure est bien 0,33.

- l'appartenance de $\text{Ca}_{0,50}\text{TiS}_2$ au type Ia octaédrique est normale si l'on se réfère au facteur charge qui place ce composé dans la même situation que Na_1TiS_2 .

Cette relation $xy = 1$ qui semble se dégager en accord avec le don maximum d'un électron par motif TiS_2 doit pouvoir se justifier en fonction de la structure de bande du réseau d'accueil.

Les aspects généraux liés aux problèmes de structure de bande des chalcogénures lamellaires ont été étudiés par YOFFE (25) et par HAAS et JELLINEK (26) ainsi que nous l'avons rapporté au chapitre III. La large bande de conduction t_{2g} des chalcogénures IV A pourrait accueillir six électrons et par conséquent aucune implication particulière n'est attendue lorsqu'elle a accueilli un électron; un tel schéma ne rend pas compte non plus des propriétés métalliques de TiS_2 , si ce n'est en invoquant une non-stoechiométrie.

On sait précisément qu'une importante controverse (35), (36), (37) s'est développée au sujet de TiS_2 . En raison de sa structure en d^0 il devrait être semi-conducteur. Or les propriétés observées sont métalliques.

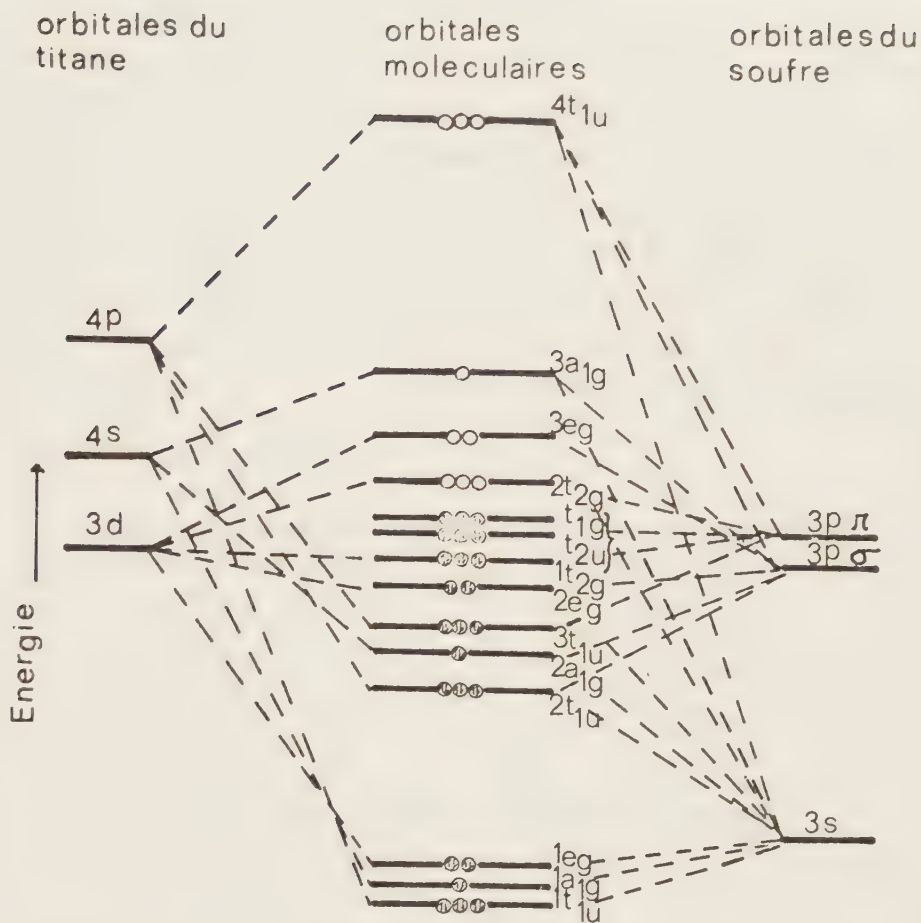


Fig. 47.- Diagramme d'orbitales moléculaires pour le motif $\{TiS_6\}$.

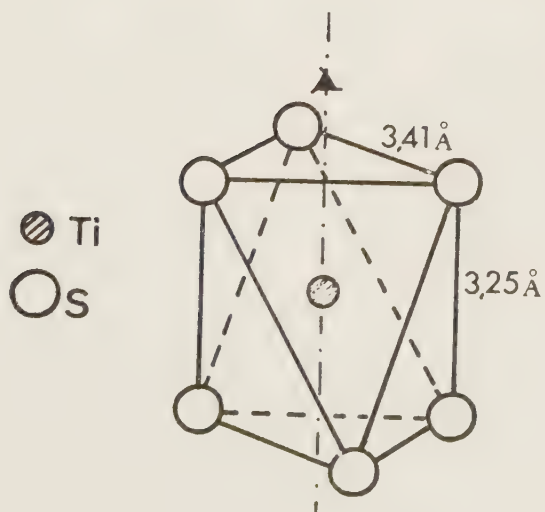


Fig. 48.- Environnement D_{3d} du titane.

Le caractère métallique a été expliqué par la non-stoechiométrie. Du titane intercalaire, $Ti_{1+x}S_2$, aurait pour effet de peupler partiellement la bande t_{2g} ou de créer un niveau donneur par impureté juste au-dessous de celle-ci. Cependant, on sait maintenant qu'il est possible d'obtenir du TiS_2 rigoureusement stoechiométrique en opérant à température suffisamment basse et notamment à $600^\circ C$, et les auteurs, A.H. THOMPSON, K.R. PISHARODY, R.F. KOEHLER, en ont prouvé le caractère métallique (37). D.W. FISCHER a tenté d'expliquer un tel comportement (38). Il propose un modèle de bande de TiS_2 à partir du diagramme d'orbitales moléculaires tracé pour le motif $\{TiS_6\}$ (Ti en d^0 , S^{--}), le titane ayant la symétrie ponctuelle O_h (fig. 47).

Des mesures de spectres d'émission et d'absorption X, le conduisent à reconsidérer la disposition relative des divers niveaux obtenus :

- le dernier niveau occupé est $1 t_{2g}$
- le premier niveau vide est $2 t_{2g}$

un "gap" d'environ 0,1 eV sépare les deux niveaux et en autorise un recouvrement partiel, expliquant ainsi le caractère métallique et plus précisément semi-métallique de TiS_2 .

Cependant, si on se réfère aux travaux de JEANIN (39) sur TiS_2 , la côte z du soufre (0,22) implique, pour une forme stoechiométrique, une faible distorsion de l'environnement octaédrique du titane par le soufre. En toute rigueur, on doit considérer un anti-prisme à base triangulaire illustré par le groupe ponctuel D_{3d} et non plus O_h (les six liaisons S-S situées dans les feuillets de soufre sont de 3,41 Å, les autres de 3,25 Å : (fig.48). Le passage du groupe O_h au groupe D_{3d} , avec une faible distorsion, conduit à l'éclatement des niveaux t'_{2g} en deux groupes : un niveau a_{1g} et deux niveaux e_g : figure (49). Ceci est en accord avec les travaux de R.B. MURRAY et A.D. YOFFE (36) qui, à partir d'analyses de spectres optiques, précisent que les premiers niveaux vides pour TiS_2 sont Γ_1 (niveau unique) et Γ_3 (2 niveaux dégénérés). Le caractère métallique de TiS_2 s'explique alors en considérant que le dernier niveau plein $1 a_{2g}$ de FISCHER a éclaté en $a_{1g} + e_g$; TiS_2 est alors un semi métal, le niveau a_{1g} , extrêmement proche de la bande de valence ayant reçu un début de peuplement : fig. (49).

Dans les intercalaires, les insérés cèdent des électrons au réseau TiS_2 . Pour la limite $\text{Ca}_{0,50}\text{TiS}_2$, l'état métallique persiste cependant. Nous pensons alors que cette limite correspond à une saturation de la pseudo bande de valence. La persistance de l'état métallique est liée à l'occupation partielle de a_{1g} . Comme la limite pour l'insertion correspond au don de un électron par motif TiS_2 , ceci conduirait à une bande de valence ayant antérieurement perdu un électron au profit du niveau a_{1g} . Ceci d'ailleurs est fort cohérent, le demi-peuplement de ce niveau correspond à un état particulier de stabilité.

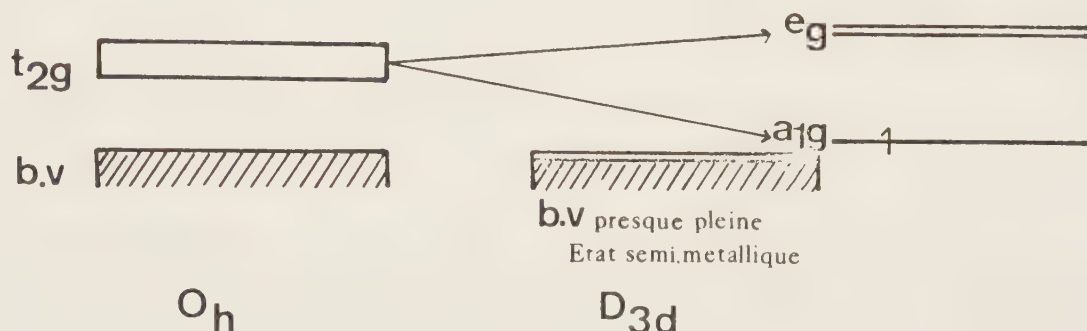
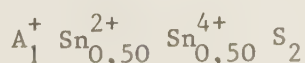


Fig. 49.- Eclatement du niveau t_{2g} en $a_{1g} + e_g$

Autre problème : pourquoi observons-nous une non-stoechiométrie dans tous les cas sauf pour SnS_2 ? La cause de ce comportement particulier n'est pas à rechercher dans un facteur géométrique : les conditions d'accueil sont les mêmes pour SnS_2 que pour TiS_2 . L'élément inséré occupe des positions octaédriques ou prismatiques entre feuillets SnS_2 (ou TiS_2 , ou ZrS_2). Dans ces conditions, comme il y a un de ces sites par motif SnS_2 la limite supérieure est bien A_1SnS_2 mais toute composition intermédiaire A_xSnS_2 avec $0 < x \leq 1$ est a priori possible. Il convient toutefois de rappeler que, dans certains cas, lorsqu'une occupation ordonnée intervient elle conduit à un état de stabilité maximum (BERTAUT (9)) et les formes correspondantes ($x = 0,25$; $x = 0,33$; $x = 0,66$; $x = 0,75$) sont privilégiées : c'est le cas des phases Fe, Co, Ni- TiS_2 de M. DANOT et J. ROUXEL (12).

Le facteur essentiel auquel doit être attribuée la différence de comportement entre TiS_2 et SnS_2 est incontestablement alors le facteur électronique. Tous les travaux récents sur SnS_2 (40) (41) montrent une localisation électronique très nette sur les sites de l'étain. On peut dès lors penser que l'insertion d'un alcalin conduit à l'apparition d'ions Sn^{2+} . Pour la formulation A_1SnS_2 on aurait :



représentation accompagnée d'un modèle par sauts $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$.

On peut encore avancer un certain nombre de propositions à la suite de cette étude:

- Les phases ASnS_2 sont isostructurales des phases ATiS_2 mais se différencient des AZrS_2 . En fonction des conclusions que nous avons formulées sur les facteurs fixant les types structuraux ceci rapproche les liaisons Ti-S et Sn-S. Le caractère covalent se maintient plus bas dans une colonne B que dans une colonne A.

- La chimie des phases ASnS_2 est intermédiaire entre celle des phases ATiS_2 et celle des dérivés ACrS_2 à électrons localisés ($\text{A}^+ \text{Cr}^{3+} \text{S}_2$).

Les résultats récents de WIEGERS sur les composés AVS_2 sont très analogues aux nôtres. Ceci revient à reprendre nos conclusions précédentes. La délocalisation électronique est moins marquée que pour NaTiS_2 . La moins grande réactivité s'accorde avec un schéma $\text{Na}^+ \text{Sn}_{0,50}^{2+} \text{Sn}_{0,50}^{4+} \text{S}_2$. Les électrons sautent de Sn^{2+} à Sn^{4+} .

CHAPITRE VIII

LE PROBLEME DE L'AMMONIAC DANS LES COMPOSES INTERCALAIRES

I - LA PHASE $\text{Ca}_x(\text{NH}_3) \text{TiS}_2$

Dans le cas de la phase Ia Ca_xTiS_2 nous avons étudié avec attention le problème de l'ammoniac inséré. Pour toute valeur de x ($0,30 < x \leq 0,50$) les produits préparés contiennent de l'ammoniac que nous devons ensuite éliminer par chauffage à 370°C sous vide (10^{-3} torr). Les résultats concernent d'une part la quantité d'ammoniac inséré et d'autre part certaines conséquences structurales de cette insertion.

Les dosages d'ammoniac mènent à un rapport simple $y/x = 2$. Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues dans un exemple précis : le cas de $\text{Ca}_{0,40}(\text{NH}_3)_y\text{TiS}_2$:

Ca %	(NH_3) %	Ti %	S %
11,3 mg	9,60 mg	33,85 mg	45,20 mg
Formule : $\text{Ca}_{0,40}(\text{NH}_3)_{0,81}\text{TiS}_2$			

II - EFFETS STRUCTURAUX

L'insertion d'ammoniac a deux conséquences structurales :

- elle détermine le passage à un type "prismatique"
- elle entraîne une exaltation supplémentaire du paramètre c .

Le spectre Debye-Scherrer de $\text{Ca}_{0,40}(\text{NH}_3)_{0,81}\text{TiS}_2$ est donné dans le tableau XXVIII de l'annexe. Les raies 015, 205 et 125 sont intenses, les raies 104, 024 et 214 sont absentes ce qui établit sans ambiguïté l'appartenance au type prismatique Ib. Les paramètres a et c prennent les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 3,44 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 26,35 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ceci correspond à une exaltation $\Delta c'$ de $3,08 \text{ \AA}$ par rapport à la valeur du paramètre c de TiS_2 ($5,70 \text{ \AA}$)

Ces conclusions sont générales. Nous avons déjà cité le passage au type prismatique à propos des phases $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{SnS}_2$. Le même phénomène a été observé par M. DANOT et L. TRICHET pour les séries $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{TiS}_2$ et $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{ZrS}_2$.

L'exaltation $\Delta c' \approx 3,10 \text{ \AA}$ est également observée à différentes reprises. Ainsi :

- TiS_2 a un paramètre c' de $5,71 \text{ \AA}$ mais $\text{TiS}_2(\text{NH}_3)$, préparé par M. DANOT mène à $\frac{c}{3} = 8,86$ soit $\Delta c' = 3,15 \text{ \AA}$.

- de même ZrS_2 a un paramètre c' de $5,80 \text{ \AA}$ mais $\text{ZrS}_2(\text{NH}_3)$, de L. TRICHET conduit à $\frac{c}{3} = 8,80$ soit $\Delta c' = 3 \text{ \AA}$.

Dans le cas de phases $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{TiS}_2$ on observe le même $\Delta c'$. Pour nos phases $\text{A}(\text{NH}_3)_3\text{SnS}_2$ nous avons une valeur de c qui s'établit à $27,51 \text{ \AA}$ pour $\text{NaSnS}_2, 3 \text{ NH}_3$. Ceci correspond à $\frac{c}{3} = 9,17 \text{ \AA}$ et $\Delta c' = 9,17 \text{ \AA} - 5,90 \text{ \AA} = 3,27 \text{ \AA}$; dans le cas de $\text{LiSnS}_2, 3 \text{ NH}_3$ de paramètre c = $26,82 \text{ \AA}$, $\frac{c}{3}$ vaut $8,94 \text{ \AA}$ et $\Delta c' = 3,04 \text{ \AA}$. Ceci suggère que dans toutes ces phases, c'est l'ammoniac qui détermine l'écart $\Delta c'$. Or nous avons montré que les moles NH_3 sont liées à l'alcalin dans le cas des intercalaires et que pour les enlever, il faut chauffer à des températures d'autant plus élevées que le pouvoir polarisant de celui-ci est plus grand.

Dans $\text{Ca}_{0,40}(\text{NH}_3)_{0,81}\text{TiS}_2$ que l'on peut écrire $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]_{0,40}\text{TiS}_2$, deux molécules NH_3 seraient associées à chaque Ca^{++} . Il en résulte que la disposition la plus vraisemblable est celle où les molécules NH_3 s'arrangent horizontale-

lement autour de Ca^{++} , c'est-à-dire avec leur axe d'ordre 3 parallèle aux feuillets TiS_2 . Une disposition verticale avec une molécule au-dessus et une au-dessous de chaque Ca^{++} , aurait provoqué des effets différents de ceux auxquels conduit $(\text{NH}_3)\text{TiS}_2$: on devrait observer alors une exaltation $\Delta c'$ de l'ordre de deux fois celle que l'on constate dans $\text{TiS}_2(\text{NH}_3)$.

La place disponible autour des ions insérés (jamais inférieure au paramètre a (soit 3,67 Å pour SnS_2 et 3,44 Å pour TiS_2) n'interdit pas une telle disposition.

Le modèle serait en tout cas en accord avec celui que propose GAMBLE pour $\text{TaS}_2, \text{NH}_3$ (42).

III - PROBLÈMES ÉLECTRONIQUES

Ce problème de la fixation d'ammoniac et aussi de l'eau, par les intercalaires, fait l'objet d'une étude d'ensemble au laboratoire. Il est très important de préciser cette question. Dans la plupart des séries d'intercalaires obtenues à partir de MoS_2 (43) ou de TaS_2 (44) les auteurs n'ont pas précisé la composition exacte, avançant une formule générale $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{MoS}_2$, par exemple, sans indications sur x ou y . Or ces phases sont supraconductrices (à très basse température toutefois ce qui est de peu d'intérêt pratique). Si l'on veut connaître mieux le mécanisme qui intervient pour faire varier les T_c (elles évoluent d'un échantillon à l'autre), la première condition est une meilleure définition chimique d'abord, structurale ensuite.

DI SALVO (45) discute de la fixation d'ammoniac par les chalcogénures lamellaires dans une théorie unique prenant en compte la formation des intercalaires alcalins. Il considère que tout peut être ramené à un modèle acide-base de Lewis : le réseau d'accueil est acide de Lewis et l'inséré (alcalin ou ammoniac) exerce sa basicité en cédant des électrons. Cette hypothèse aurait le mérite de rendre compte de l'impossibilité d'insérer des molécules autres que celles des bases de Lewis précisément. Mais nous lui opposons quelques objections :

- s'il en était ainsi on devrait observer un rapport simple entre réseau d'accueil et molécule intercalée. La limite supérieure d'insertion devrait correspondre à la saturation de la bande dz^2 de TaS_2 par exemple : on aurait ainsi $\text{TaS}_2, \frac{1}{2}\text{NH}_3$, ce qui n'est pas le cas.

- par ailleurs on ne devrait pas pouvoir fixer d'ammoniac dans les intercalaires de MoS_2 , les alcalins contribuant déjà au remplissage de la bande dz^2 .

- la disposition "horizontale" des molécules NH_3 , si elle se confirmait, ne correspondrait qu'à une interaction faible avec le réseau d'accueil (liaisons hydrogène entre H et S sans doute).

- au contraire nous avons vu le rôle de l'alcalin dans la fixation d'ammoniac.

C O N C L U S I O N

Ce travail a permis de mieux connaître les mécanismes d'insertion dans les structures "bidimensionnelles" des sulfures lamellaires MS_2 . Deux aspects très différents ont été considérés : ils concernent respectivement le cas des éléments de transition de la première période d'une part, et celui des métaux alcalins et alcalino-terreux d'autre part. Par ailleurs les structures d'accueil ont été choisies de manière à compléter les études menées parallèlement sur d'autres séries au laboratoire. Nous avons eu alors la possibilité d'établir quelques bilans très généraux. Les résultats acquis peuvent ainsi se regrouper sous deux rubriques :

- résultats particuliers aux systèmes étudiés : systèmes NbS_2 - éléments 3d, SnS_2 - métaux alcalins, TiS_2 - calcium.
- résultats généraux situant nos résultats personnels dans le contexte plus vaste de la chimie des composés intercalaires.

La première partie de notre travail a porté sur les systèmes d'insertion d'éléments de transition de la première période dans le disulfure NbS_2 . Comme pour les intercalaires alcalins, l'inséré occupe des positions dans la lacune de Van der Waals du réseau d'accueil. Nous avons caractérisé ainsi une phase 3 R résultant d'un glissement de certains feuillets du réseau d'accueil et une phase 2 H avec deux types d'ordre possibles correspondant à l'occupation ordonnée par l'inséré des positions octaédriques de l'espace interfeuillelet (phases $M_{0,25}NbS_2$ en 2a, c et phases $M_{0,33}NbS_2$ en $\sqrt{3}$, c). Cependant l'analogie avec les intercalaires alcalins s'arrête à cet aspect structural. Les phases M_xNbS_2 ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) sont des ternaires sulfurés. Elles ne présentent aucun des comportements chimiques caractéristiques du composé intercalaire. Les propriétés physiques, électriques et magnétiques, s'avèrent d'un très grand intérêt. Les matériaux, obtenus sous la forme de monocristaux, font dès à présent l'objet d'une collaboration avec plusieurs services de physique. L'anisotropie géométrique se double en effet d'une forte anisotropie de diverses propriétés. Par ailleurs l'ordre cristallographique conduit pour les dérivés du chrome, du manganèse et du fer à divers types d'ordres magnétiques.

En présence de solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, SnS_2 conduit à des composés intercalaires. Ces composés sont isotypes des phases obtenues à partir de TiS_2 dans les mêmes conditions. Cependant, en raison sans doute de l'instabilité du degré III de l'étain, les systèmes obtenus ne présentent pas la même souplesse que dans le cas de TiS_2 . Les différences portent sur l'absence de non-stoechiométrie et sur le fait qu'aucune phase de stades II ou IV n'a pu être observée. Les composés stoechiométriques A_1SnS_2 obtenus font bien partie de la classe des "intercalaires" ainsi qu'en témoigne leur chimie avec, d'une part des réactions de destruction du composé et régénération du réseau d'accueil et, d'autre part, des réactions d'addition avec fixation du réactif. L'alcalin A occupe entre les feuillets $\{\text{SSnS}\}$ successifs des positions octaédriques ou prismatiques. La coordinence dépend de trois facteurs qu'une étude générale des intercalaires permet de reconnaître comme étant : la taille de l'ion alcalin A^+ , la teneur x en inséré (dans le cas général où, comme pour TiS_2 ou ZrS_2 , il y a non stoechiométrie), la nature de la liaison métal-soufre au sein des "sandwichs" $\{\text{SMS}\}$ du réseau d'accueil. Le rôle de ces facteurs a été discuté en fonction des stabilités relatives de l'octaèdre et du prisme trigonal suivant la charge anionique.

Le système Ca-TiS_2 , premier système intercalaire dérivé d'un chalcogénure lamellaire et mettant en oeuvre un élément alcalino-terreux, a mené à des implications structurales particulièrement intéressantes. Les facteurs géométriques sont analogues à ceux associés au sodium ($r_{\text{Ca}^{++}} = 0,94 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$). Cependant les deux électrons cédés par chaque calcium entraînent des conséquences nouvelles. La limite d'insertion $x_{\text{max}} = 0,50$ observée, alors que la saturation géométrique serait atteinte pour $x = 1$, nous semble être liée à la structure de bande du réseau d'accueil et nous en avons discuté de cette manière, en tenant compte par ailleurs du maintien du caractère métallique même pour le taux d'insertion maximum.

Le mode d'obtention mis en oeuvre pour les intercalaires alcalins à partir de solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide, entraîne une fixation d'ammoniac dont il a fallu se débarrasser par chauffage sous vide. Cependant les produits contenant de l'ammoniac ne sont pas sans intérêt : nous avons pu mettre en évidence le rôle joué par le pouvoir polarisant du cation inséré et apporter d'autre part quelques renseignements d'ordre structural.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) F. JELLINEK, G. BRAUER, H. MULLER - Nature, 1960, 185, 376.
- (2) K. SELTE, A. KJEKSHUS - Acta chem. Scand., 1964, 18, 697.
- (3) F. KADIJK - Thèse GRONINGUE, 1969.
- (4) P. HAGENMULLER, M. POUCHARD, L. RABARDEL - Brevet C.N.R.S. n° 72118, 1965.
- (5) J.M. VAN DEN BERG, P. COSSEE - Inorg. chim. Acta, 1968, 2, 143.
- (6) M. EIBSCHUTZ, E. HERMON, S. SHTRIKMAN - Acta Cryst., 1967, 22, 944.
- (7) R. HUISMAN - Thèse GRONINGUE, 1969.
- (8) E.F. BERTAUT - Acta Cryst., 1953, 6, 557.
- (9) A. MEERSCHAULT - Thèse 1971.
- (10) M. SPIESSER - Thèse 1971.
- (11) C.T. PREWITT - Fortran IV Full. Matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS-5, 1966.
- (12) M. DANOT, J. ROUXEL - C.R. Acad. Sci., C, 1970, 271, 998.
- (13) M. DANOT, R. BREC - Act. Cryst. (sous presse).
- (14) J. ROUXEL, A. LE BLANC, A. ROYER - Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 2019.
- (15) K. ANZENHOFER, J.J. DE BOER - Rec. Trav. chim., 1971, 90, 56.
- (16) K. ANZENHOFER, J.M. VAN DEN BERG, P. COSSEE, J.N. HELLE - J. Phys. chem. Solids, 1970, 31, 1057.
- (17) E. BARTHELEMY - Thèse PARIS XI, 1975.
- (18) R. CHEVREL, J. GUILLEVIC, M. SERGENT - C.R. Acad. Sci. C, 1970, 271, 1240.
- (19) B. VAN LAAR, H.M. RIETVELD, D.J.W. IJDO - J. Solid. State chem., 1971, 3, 154.
- (20) F. HULLIGER, E. POBITSCHKA - J. Solid State chem., 1970, 1, 117.
- (21) K.G. VERHOEVEN - Thèse LEYDE, 1971.
- (22) M.H. VAN MAAREN, H.B. HARLAND - Physics letters, 1969, 29A, 571.
- (23) L.J. VAN DER PAUW - Philips Res. Rep., 1958, 13, 1.
- (24) A. HERPIN - Théorie du magnétisme - Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires - 1968.
- (25) J.A. WILSON, A.D. YOFFE - Adv. Phys. 1969, 18, 193.
- (26) R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, F. JELLINEK - J. Solid. State chem., 1971, 3, 56.
- (27) W. RUDORFF - Chimia, 1965, 19, 489.
- (28) A. METROT - Thèse NANCY, 1974.
- (29) D. GUERARD - Thèse NANCY, 1974.
- (30) J. ROUXEL, M. DANOT, J. BICHON - Bull. Soc. chim. Fr., 1974, 11, 3930.
- (31) J. COUSSEAU, L. TRICHET, J. ROUXEL - Bull. Soc. chim. Fr., 1973, 3, 872.

- (32) L. TRICHET, D. JEROME, J. ROUXEL - C.R. Acad. Sci., C, 1975 (sous presse).
- (33) J.C. PHILLIPS - Phys. Rev. Lett., 1972, 28, 1196.
- (34) F.J. DI SALVO, G.W. HULL, L.H. SCHWARTZ, J.M. VOORHOEVE, J.V. WASZCZAK - J. chem. Phys., 1973, 59, 1922.
- (35) L.E. CONROY, K.C. PARK - Inorg. chem., 1968, 7, 459.
- (36) R.B. MURRAY, A.D. YOFFE - J. Phys., C, 1972, 5, 3038.
- (37) A.H. THOMPSON, K.R. PISHARODY, R.F. KOEHLER - Phys. Rev. Letters, 1972, 29, 163.
- (38) D.W. FISCHER - Physical Rev., B, 1973, 8, 3576.
- (39) Y. JEANIN - Thèse PARIS, 1962.
- (40) C.Y. FONG, M.L. COHEN - J. Phys. C, 1974, 7, 107.
- (41) G. MULA, F. AYMERICH - Phys. Stat. Sol., 1972, 51 (b), K 35.
- (42) GAMBLE - Communication privée.
- (43) G.V. SUBBA RAO, M.W. SHAFER, S. KAWARAZAKI, A.M. TOXEN - J. Solid. State chem., 1974, 9, 323.
- (44) F.R. GAMBLE, J.H. OSIECKI, F.J. DI SALVO - J. chem. Phys., 1971, 55, 3525.
- (45) F.R. GAMBLE, J.H. OSIECKI, M. CAIS, R. PISHARODY, F.J. DI SALVO, T.H. GEBALLE - J. chem. Phys., 1971, 174, 493.

A N N E X E

$\text{NbS}_2 - 2s$ $a = 3,31 \text{ \AA}$ $c = 11,89 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,950	5,945	0 0 2	F
2,973	2,972	0 0 4	f
2,868	2,866	1 0 0	m
2,784	2,786	1 0 1	m
2,581	2,582	1 0 2	F
2,321	2,322	1 0 3	m
2,062	2,063	1 0 4	F
1,982	1,982	0 0 6	F
1,830	1,830	1 0 5	mf
1,6550	1,6549	1 1 0	F
1,5940	1,5943	1 1 2	m
1,4862	1,4862	0 0 8	F
1,4617	1,4612	1 0 7	f
1,4465	1,4459	1 1 4	ttf
1,4332	1,4332	2 0 0	ttf
1,4230	1,4229	2 0 1	ttf
1,3935	1,3933	2 0 2	f
1,2911	1,2910	2 0 4	f

- TABLEAU I -

$\text{Ti}_{0,25}\text{NbS}_2$ $a = 3,312 \text{ \AA} \quad c = 12,347 \text{ \AA}$				$\text{Ti}_{0,33}\text{NbS}_2$ $a = 5,743 \text{ \AA} \quad c = 12,417 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,173	6,173	0 0 2	m	6,210	6,208	0 0 2	m
2,866	2,868	1 0 0	F	3,103	3,104	0 0 4	ttf
2,792	2,793	1 0 1	m	2,870	2,871	1 1 0	F
2,604	2,602	1 0 2	m	2,796	2,797	1 1 1	mF
2,355	2,353	1 0 3	f	2,609	2,606	1 1 2	mF
2,102	2,101	1 0 4	m	2,360	2,359	1 1 3	F
2,068	2,060	0 0 6	f	2,130	2,131	2 0 3	m
1,675	1,672	1 0 6	f	2,109	2,108	1 1 4	m
1,656	1,656	1 1 0	tF	1,715	1,712	2 1 3	ttf
1,599	1,599	1 1 2	mF	1,657	1,658	3 0 0	tF
1,4590	1,4592	1 1 4	f	1,602	1,602	3 0 2	mF
1,4340	1,4341	2 0 0	mf	1,552	1,552	0 0 8	tf
1,4243	1,4245	2 0 1	f	1,4625	1,4623	3 0 4	tf
1,3971	1,3969	2 0 2	mf	1,4355	1,4357	2 2 0	mf
1,3550	1,3545	2 0 3	f	1,4257	1,4262	2 2 1	f
1,3010	1,3006	2 0 4	mf	1,3990	1,3988	2 2 2	mf
1,2901	1,2901	1 1 6	mf	1,3569	1,3564	2 2 3	f
				1,3032	1,3031	2 2 4	mf
				1,2950	1,2938	3 0 6	f

- TABLEAU II -

$\text{Ti}_{0,50}\text{NbS}_2$ $a = 3,309 \text{ \AA}$ $c = 12,643 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,320	6,322	0 0 2	m
3,161	3,161	0 0 4	tf
2,864	2,865	1 0 0	mF
2,794	2,795	1 0 1	m
2,610	2,610	1 0 2	mf
2,370	2,370	1 0 3	f
2,125	2,123	1 0 4	mF
1,701	1,698	1 0 6	tf
1,655	1,655	1 1 0	F
1,601	1,601	1 1 2	mF
1,467	1,466	1 1 4	f
1,4332	1,4328	2 0 0	mf
1,4230	1,4237	2 0 1	f
1,3974	1,3974	2 0 2	f
1,3056	1,3050	2 0 4	mf

- TABLEAU III -

$V_{O,25}NbS_2$ $a = 3,319 \text{ \AA} \quad c = 12,102 \text{ \AA}$				$V_{O,33}NbS_2$ $a = 5,739 \text{ \AA} \quad c = 12,128 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/Io	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/Io
6,04	6,05	0 0 2	m	6,062	6,063	0 0 2	m
3,030	3,026	0 0 4	tf	3,030	3,031	0 0 4	tf
2,875	2,874	1 0 0	m	2,867	2,869	1 1 0	m
2,798	2,796	1 0 1	mf	2,791	2,792	1 1 1	f
2,600	2,596	1 0 2	F	2,594	2,594	1 1 2	F
2,342	2,341	1 0 3	f	2,340	2,340	1 1 3	f
2,084	2,084	1 0 4	F	2,120	2,117	2 0 3	f
2,018	2,017	0 0 6	f	2,084	2,084	1 1 4	tF
1,851	1,851	1 0 5	f	2,022	2,021	0 0 6	tf
1,6597	1,6595	1 1 0	mF	1,854	1,852	1 1 5	tf
1,6515	1,6510	1 0 6	f	1,6569	1,6567	3 0 0	F
1,6001	1,6004	1 1 2	f	1,5928	1,5981	3 0 2	f
1,5120	1,5127	0 0 8	f	1,5165	1,5160	0 0 8	f
1,477	1,481	1 0 7	tf	1,4831	1,4831	1 1 7	tf
1,4550	1,4550	1 1 4	tf	1,4545	1,4538	3 0 4	tf
1,4370	1,4371	2 0 0	tf	1,4350	1,4347	2 2 0	tf
1,4267	1,4271	2 0 1	tf	1,4252	1,4248	2 2 1	tf
1,3983	1,3983	2 0 2	tf	1,3960	1,3962	2 2 2	f
1,3543	1,3538	2 0 3	tf	1,3521	1,3521	2 2 3	tf
1,3383	1,3386	1 0 8	f	1,3399	1,3404	1 1 8	tf
1,2983	1,2981	2 0 4	mf	1,2967	1,2968	2 2 4	m
1,2810	1,2815	1 1 6	f	1,2813	1,2812	3 0 6	f

- TABLEAU IV -

$V_{0,50}^{NbS_2}$ $a = 3,319 \text{ \AA} \quad c = 12,161 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,088	6,081	0 0 2	m
3,039	3,040	0 0 4	f
2,874	2,874	1 0 0	f
2,797	2,797	1 0 1	tf
2,599	2,599	1 0 2	F
2,344	2,344	1 0 3	tf
2,089	2,088	1 0 4	F
2,026	2,027	0 0 6	tf
1,857	1,856	1 0 5	tf
1,6594	1,6595	1 1 0	mF
1,6004	1,6009	1 1 2	f
1,5196	1,5201	0 0 8	tf
1,4871	1,4869	1 0 7	tf
1,4571	1,4566	1 1 4	tf
1,4375	1,4371	2 0 0	tf
1,4271	1,4272	2 0 1	f
1,3987	1,3986	2 0 2	f
1,3549	1,3545	2 0 3	tf
1,3436	1,3437	1 0 8	tf
1,3002	1,2993	2 0 4	mf
1,2841	1,2840	1 1 6	f

- TABLEAU V -

$\text{Cr}_{0,25}\text{NbS}_2$ $a = 6,644 \text{ \AA} \quad c = 12,010 \text{ \AA}$				$\text{Cr}_{0,33}\text{NbS}_2$ $a = 5,742 \text{ \AA} \quad c = 12,097 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,985	6,00	0 0 2	mf	6,049	6,048	0 0 2	m
5,73	5,75	1 0 0	f	4,955	4,973	1 0 0	ttf
4,140	4,154	1 0 2	f	4,599	4,599	1 0 1	f
2,880	2,877	2 0 0	mF	3,134	3,132	1 0 3	ttf
2,799	2,798	2 0 1	mF	3,023	3,024	0 0 4	ttf
2,592	2,594	2 0 2	mF	2,870	2,871	1 1 0	F
2,333	2,336	2 0 3	f	2,794	2,783	1 1 1	m
2,075	2,077	2 0 4	m	2,595	2,594	1 1 2	F
1,988	2,001	0 0 6	f	2,435	2,435	2 0 1	ttf
1,6610	1,6610	2 2 0	F	2,339	2,339	1 1 3	ttf
1,6425	1,6430	2 0 6	f	2,082	2,082	1 1 4	mf
1,5999	1,6008	2 2 2	m	1,6577	1,6576	3 0 0	F
1,4740	1,4735	2 0 7	f	1,5990	1,5986	3 0 2	m
1,4540	1,4534	2 2 4	f	1,5123	1,5122	0 0 8	ttf
1,4380	1,4384	4 0 0	m	1,4815	1,4806	1 1 7	ttf
1,4273	1,4282	4 0 1	mf	1,4520	1,4530	3 0 4	ttf
1,3976	1,3988	4 0 2	mf	1,4351	1,4353	2 2 0	f
1,3528	1,3537	4 0 3	f	1,4240	1,4250	2 2 1	ttf
1,2968	1,2972	4 0 4	mf	1,3964	1,3967	2 2 2	f
				1,3528	1,3523	2 2 3	ttf
				1,3390	1,3380	1 1 8	ttf
				1,3040	1,3049	1 3 3	ttf
				1,2964	1,2968	2 2 4	f
				1,2805	1,2804	3 0 6	ttf

$\text{Cr}_{0,50}\text{NbS}_2$ $a = 3,326 \text{ \AA}$ $c = 12,320 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,154	6,160	0 0 2	m
3,080	3,080	0 0 4	f
2,879	2,880	1 0 0	F
2,804	2,804	1 0 1	mF
2,608	2,609	1 0 2	F
2,357	2,358	1 0 3	mf
2,103	2,103	1 0 4	F
2,052	2,053	0 0 6	f
1,872	1,872	1 0 5	mf
1,673	1,672	1 0 6	f
1,6630	1,6630	1 1 0	F
1,6053	1,6055	1 1 2	mf
1,5401	1,5400	0 0 8	f
1,5000	1,5018	1 0 7	f
1,4626	1,4633	1 1 4	f
1,4404	1,4402	2 0 0	f
1,4310	1,4304	2 0 1	f
1,4019	1,4023	2 0 2	mf
1,3573	1,3580	1 0 8	mf
1,3044	1,3046	2 0 4	m
1,2920	1,2923	1 1 6	mf

- TABLEAU VII -

$\text{Mn}_{0,25}\text{NbS}_2$ $a = 6,656 \text{ \AA}$ $c = 12,459 \text{ \AA}$				$\text{Mn}_{0,33}\text{NbS}_2$ $a = 5,807 \text{ \AA}$ $c = 12,550 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,225	6,229	0 0 2	m	6,269	6,275	0 0 2	m
5,770	5,759	1 0 0	tf	4,990	5,029	1 0 0	ttf
5,226	5,227	1 0 1	tf	4,665	4,668	1 0 1	f
4,232	4,229	1 0 2	ttf	3,132	3,137	0 0 4	f
3,328	3,325	1 1 0	f	2,901	2,903	1 1 0	m
3,112	3,114	0 0 4	ttf	2,827	2,829	1 1 1	m
2,935	2,933	1 1 2	ttf	2,630	2,635	1 1 2	F
2,883	2,880	2 0 0	F	2,458	2,465	2 0 1	tf
2,807	2,806	2 0 1	F	2,383	2,385	1 1 3	f
2,616	2,614	2 0 2	F	2,130	2,131	1 1 4	F
2,367	2,366	2 0 3	m	2,090	2,092	0 0 6	tf
2,180	2,177	2 1 0	f	1,900	1,901	2 1 0	tf
2,145	2,144	2 1 1	ttf	1,880	1,879	2 1 1	tf
2,116	2,114	2 0 4	mF	1,695	1,697	1 1 6	f
2,078	2,076	0 0 6	ttf	1,6765	1,6763	3 0 0	tF
2,056	2,055	2 1 2	ttf	1,6615	1,6615	3 0 1	ttf
1,919	1,919	3 0 0	ttf	1,6075	1,6080	2 0 6	m
1,900	1,897	3 0 1	ttf	1,5685	1,5687	0 0 8	tf
1,885	1,884	2 0 5	ttf	1,5256	1,5254	1 1 7	ttf
1,837	1,834	3 0 2	ttf	1,4980	1,4975	1 0 8	ttf
1,685	1,684	2 0 6	f	1,4598	1,4597	2 0 7	tf
1,6664	1,6664	2 2 0	F	1,4430	1,4421	2 2 1	mf
1,6065	1,6063	2 2 2	mF	1,4060	1,4067	2 1 6	mf
1,6000	1,5972	3 1 0	ttf	1,3710	1,3715	2 2 3	f
1,5580	1,5573	0 0 8	ttf	1,3610	1,3615	3 1 2	f
1,5148	1,5140	2 0 7	ttf	1,3088	1,3080	3 0 6	m
1,4668	1,4666	2 2 4	ttf	1,3040	1,3042	2 1 7	tf
1,4400	1,4397	4 0 0	mf				
1,4310	1,4302	4 0 1	mf				
1,4030	1,4027	4 0 2	mf				
1,3700	1,3699	2 0 8	ttf				
1,3617	1,3603	4 0 3	ttf				
1,3070	1,3069	4 0 4	mf				
1,2980	1,2978	2 2 6	ttf				

$\text{Mn}_{0,50}^{\circ}\text{NbS}_2$ $a = 3,336 \text{ \AA}$ $c = 12,710 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,353	6,355	0 0 2	m
3,175	3,177	0 0 4	tf
2,888	2,889	1 0 0	m
2,817	2,817	1 0 1	f
2,630	2,630	1 0 2	mF
2,385	2,387	1 0 3	tf
2,138	2,138	1 0 4	F
2,119	2,118	0 0 6	tf
1,909	1,908	1 0 5	tf
1,709	1,708	1 0 6	f
1,6680	1,6680	1 1 0	m
1,6140	1,6133	1 1 2	f
1,5887	1,5887	0 0 8	f
1,5381	1,5373	1 0 7	tf
1,4770	1,4769	1 1 4	f
1,4450	1,4445	2 0 0	f
1,4350	1,4353	2 0 1	tf
1,4090	1,4086	2 0 2	f
1,3670	1,3672	2 0 3	tf
1,3160	1,3150	2 0 4	m
1,3104	1,3104	1 1 6	mf

- TABLEAU IX -

$\text{Fe}_{0,25}\text{NbS}_2$ $a = 6,656 \text{ \AA}$ $c = 12,080 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,06	6,04	0 0 2	m
4,15	4,17	1 0 2	ttf
3,020	3,020	0 0 4	ttf
2,884	2,882	2 0 0	m
2,804	2,803	2 0 1	m
2,602	2,601	2 0 2	m
2,346	2,344	2 0 3	f
2,086	2,085	2 0 4	mf
2,014	2,013	0 0 6	tf
1,852	1,852	2 0 5	tf
1,6639	1,6640	2 2 0	F
1,6515	1,6505	2 0 6	f
1,6050	1,6042	2 2 2	mf
1,5104	1,5100	0 0 8	f
1,4800	1,4806	2 0 7	f
1,4580	1,4574	2 2 4	f
1,4414	1,4410	4 0 0	mf
1,4315	1,4309	4 0 1	f
1,4025	1,4017	4 0 2	mf
1,3380	1,3375	2 0 8	tf
1,3015	1,3005	4 0 4	mf

- TABLEAU X -

$\text{Fe}_{0,33}\text{NbS}_2$ $a = 5,751 \text{ \AA} \quad c = 12,183 \text{ \AA}$				$\text{Fe}_{0,50}\text{NbS}_2$ $a = 3,324 \text{ \AA} \quad c = 12,350 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,091	6,091	0 0 2	F	6,165	6,175	0 0 2	m
4,990	4,980	1 0 0	tf	3,086	3,087	0 0 4	f
4,612	4,610	1 0 1	tf	2,880	2,878	1 0 0	m
3,046	3,046	0 0 4	tf	2,805	2,804	1 0 1	mf
2,875	2,875	1 1 0	m	2,610	2,609	1 0 2	mF
2,799	2,799	1 1 1	mf	2,361	2,359	1 0 3	f
2,601	2,600	1 1 2	F	2,106	2,106	1 0 4	F
2,438	2,439	2 0 1	f	2,058	2,058	0 0 6	f
2,310	2,305	2 0 2	m	1,875	1,875	1 0 5	f
2,091	2,091	1 1 4	tf	1,675	1,674	1 0 6	f
2,030	2,030	0 0 6	f	1,6620	1,6620	1 1 0	mF
1,859	1,859	1 1 5	f	1,6052	1,6049	1 1 2	mf
1,6605	1,6602	3 0 0	F	1,5439	1,5437	0 0 8	mf
1,6021	1,6017	3 0 2	m	1,5050	1,5042	1 0 7	f
1,5233	1,5228	0 0 8	m	1,4640	1,4634	1 1 4	mf
1,4897	1,4897	2 1 5	f	1,4400	1,4393	2 0 0	mf
1,4580	1,4577	3 0 4	f	1,4300	1,4296	2 0 1	mf
1,4570	1,4563	1 0 8	mf	1,4020	1,4017	2 0 2	mf
1,4380	1,4377	2 2 0	f	1,3620	1,3604	1 0 8	mf
1,4280	1,4278	2 2 1	f	1,3050	1,3045	2 0 4	m
1,4004	1,3993	2 2 2	mf	1,2935	1,2931	1 1 6	mf
1,3560	1,3553	2 2 3	f				
1,3458	1,3457	1 1 8	mf				
1,3000	1,2992	2 0 8	m				
1,2853	1,2850	3 0 6	mf				

- TABLEAU XI -

$\text{Co}_{0,25}\text{NbS}_2$ $a = 6,649 \text{ \AA}$ $c = 11,848 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,930	5,924	0 0 2	m
5,753	5,758	1 0 0	tf
5,177	5,179	1 0 1	tf
3,325	3,325	1 1 0	f
2,963	2,962	0 0 4	ttf
2,900	2,899	1 1 2	ttf
2,878	2,879	2 0 0	F
2,799	2,798	2 0 1	F
2,590	2,589	2 0 2	F
2,326	2,327	2 0 3	m
2,177	2,176	2 1 0	f
2,142	2,141	2 1 1	ttf
2,063	2,065	2 0 4	mF
2,048	2,043	2 1 2	ttf
1,972	1,975	0 0 6	ttf
1,917	1,919	3 0 0	ttf
1,829	1,829	2 0 5	ttf
1,6623	1,6624	2 2 0	f
1,6290	1,6285	2 0 6	F
1,6011	1,6006	2 2 2	mF
1,5963	1,5972	3 1 0	ttf
1,4802	1,4810	0 0 8	ttf
1,4588	1,4591	2 0 7	ttf
1,4500	1,4497	2 2 4	ttf
1,4400	1,4397	4 0 0	mf
1,3983	1,3990	4 0 2	mf
1,3520	1,3526	4 0 3	ttf
1,3172	1,3170	2 0 8	ttf

- TABLEAU XII -

$\text{Co}_{0,33}\text{NbS}_2$ $a = 5,778 \text{ \AA}$ $c = 11,856 \text{ \AA}$				$\text{Co}_{0,50}\text{NbS}_2$ $a = 3,330 \text{ \AA}$ $c = 11,890 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,920	5,928	0 0 2	m	5,940	5,945	0 0 2	m
4,990	5,004	1 0 0	f	2,972	2,972	0 0 4	tf
4,600	4,610	1 0 1	m	2,882	2,884	1 0 0	m
3,823	3,824	1 0 2	f	2,801	2,803	1 0 1	m
3,099	3,101	1 0 3	tf	2,595	2,595	1 0 2	mF
2,959	2,964	0 0 4	f	2,332	2,332	1 0 3	f
2,887	2,889	1 1 0	mf	2,070	2,069	1 0 4	F
2,805	2,806	1 1 1	F	1,834	1,834	1 0 5	ttf
2,595	2,597	1 1 2	F	1,6652	1,6650	1 1 0	m
2,548	2,550	1 0 4	tf	1,6329	1,6332	1 0 6	mf
2,500	2,502	2 0 0	tf	1,6036	1,6023	1 1 2	mf
2,445	2,448	2 0 1	f	1,4860	1,4862	0 0 8	mf
2,331	2,332	1 1 3	m	1,4633	1,4635	1 0 7	f
2,112	2,114	2 0 3	f	1,4527	1,4526	1 1 4	f
2,066	2,069	1 1 4	F	1,4424	1,4419	2 0 0	f
1,976	1,976	0 0 6	f	1,4320	1,4314	2 0 1	f
1,888	1,891	2 1 0	tf	1,4017	1,4013	2 0 2	mf
1,865	1,867	2 1 1	f	1,3556	1,3550	2 0 3	ttf
1,832	1,833	1 1 5	f	1,3220	1,3211	1 0 8	f
1,800	1,802	2 1 2	tf	1,2977	1,2973	2 0 4	mf
1,705	1,706	2 1 3	f	1,2752	1,2750	1 1 6	f
1,6681	1,6679	3 0 0	tF				
1,6300	1,6309	1 1 6	m				
1,6050	1,6050	3 0 2	mF				
1,4820	1,4820	0 0 8	m				
1,4608	1,4611	1 1 7	m				
1,4530	1,4536	3 0 4	m				
1,4440	1,4445	2 2 0	mF				
1,4340	1,4338	2 2 1	m				
1,4015	1,4025	2 0 7	mF				
1,3780	1,3784	3 1 1	tf				
1,3570	1,3567	2 2 3	f				
1,3183	1,3186	1 1 8	f				

$\text{Ni}_{0,25}\text{NbS}_2$ $a = 6,656 \text{ \AA}$ $c = 11,882 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,933	5,941	0 0 2	m
5,762	5,764	1 0 0	tf
5,187	5,186	1 0 1	tf
4,136	4,137	1 0 2	ttf
3,328	3,328	1 1 0	f
2,970	2,970	0 0 4	ttf
2,902	2,903	1 1 2	ttf
2,880	2,882	2 0 0	F
2,800	2,800	2 0 1	F
2,591	2,593	2 0 2	F
2,330	2,330	2 0 3	m
2,179	2,178	2 1 0	f
2,144	2,143	2 1 1	ttf
2,067	2,068	2 0 4	mF
2,043	2,045	2 1 2	ttf
1,978	1,980	0 0 6	ttf
1,923	1,921	3 0 0	ttf
1,897	1,896	3 0 1	ttf
1,834	1,833	2 0 5	ttf
1,828	1,828	3 0 2	ttf
1,6638	1,6639	2 2 0	f
1,6324	1,6321	2 0 6	F
1,6021	1,6022	2 2 2	mF
1,5982	1,5986	3 1 0	ttf
1,4856	1,4852	0 0 8	ttf
1,4630	1,4626	2 0 7	ttf
1,4514	1,4517	2 2 4	ttf
1,4412	1,4410	4 0 0	mf
1,4308	1,4305	4 0 1	mf
1,4005	1,4004	4 0 2	mf
1,3200	1,3202	2 0 8	ttf
1,2965	1,2965	4 0 4	ttf

$\text{Ni}_{0,33}\text{NbS}_2$ $a = 5,755 \text{ \AA}$ $c = 11,886 \text{ \AA}$				$\text{Ni}_{0,50}\text{NbS}_2$ $a = 3,329 \text{ \AA}$ $c = 11,900 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,940	5,943	0 0 2	m	5,941	5,950	0 0 2	m
4,590	4,596	1 0 1	f	2,969	2,975	0 0 4	f
2,876	2,877	1 1 0	m	2,882	2,883	1 0 0	tF
2,797	2,797	1 1 1	m	2,800	2,801	1 0 1	F
2,590	2,590	1 1 2	m	2,592	2,594	1 0 2	F
2,492	2,492	2 0 0	f	2,329	2,332	1 0 3	m
2,440	2,439	2 0 1	f	2,067	2,070	1 0 4	tF
2,329	2,328	1 1 3	mf	1,978	1,983	0 0 6	m
2,067	2,067	1 1 4	F	1,833	1,835	1 0 5	f
1,981	1,981	0 0 6	mf	1,6646	1,6644	1 1 0	tF
1,861	1,861	2 1 1	mf	1,6330	1,6340	1 0 6	m
1,6616	1,6613	3 0 0	m	1,6020	1,6029	1 1 2	F
1,6320	1,6317	1 1 6	mf	1,4870	1,4875	0 0 8	m
1,6013	1,6000	3 0 2	f	1,4640	1,4643	1 0 7	f
1,4761	1,4764	2 1 5	f	1,4525	1,4525	1 1 4	m
				1,4310	1,4310	2 0 1	m
				1,4015	1,4009	2 0 2	mF
				1,3550	1,3547	2 0 3	m
				1,3208	1,3219	1 0 8	mF

- TABLEAU XV -

$\text{NbS}_2 - 3s$ $a = 3,33 \text{ \AA} \quad c = 17,81 \text{ \AA}$				$\text{Ti}_{1/6}\text{NbS}_2$ $a = 3,329 \text{ \AA} \quad c = 17,76 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
5,931	5,936	0 0 3	F	5,930	5,920	0 0 3	m
2,970	2,968	0 0 6	m	2,958	2,960	0 0 6	f
2,845	2,846	1 0 1	m	2,846	2,846	1 0 1	f
2,745	2,743	0 1 2	m	2,741	2,742	0 1 2	f
2,418	2,420	1 0 4	m	2,420	2,418	1 0 4	f
2,242	2,241	0 1 5	F	2,235	2,238	0 1 5	F
1,979	1,979	0 0 9	f	1,972	1,973	0 0 9	tf
1,908	1,908	1 0 7	f	1,905	1,905	1 0 7	tf
1,763	1,762	0 1 8	tf	1,758	1,759	0 1 8	ttf
1,6650	1,6649	1 1 0	F	1,6645	1,6644	1 1 0	F
1,6028	1,6031	1 1 2	f	1,6025	1,6023	1 1 3	tf
1,5155	1,5153	1 0 10	tf	1,5120	1,5121	1 0 10	ttf
1,4839	1,4841	0 0 12	f	1,4805	1,4800	0 0 12	f
1,4526	1,4521	1 1 6	tf	1,4510	1,4508	1 1 6	ttf
1,4368	1,4371	0 2 1	tf	1,4365	1,4367	0 2 1	tf
1,4233	1,4233	2 0 2	tf	1,4225	1,4228	2 0 2	ttf
1,4120	1,4118	0 1 11	tf	1,3712	1,3710	0 2 4	f
1,3715	1,3717	0 2 4	tf				
1,2743	1,2740	1 1 9	f				

- TABLEAU XVI -

SnS_2 $a = 3,64 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 5,90 \overset{\circ}{\text{\AA}}$			LiSnS_2 $a = 3,65 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 6,25 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{\AA}}$			
d_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀	
5,9	0 0 1	6,21	6,25	0 0 1	m	
3,15	1 0 0					
2,78	1 0 1	2,820	2,821	1 0 1	mf	
2,14	1 0 2					
1,82	1 1 0	1,822	1,825	1 1 0	m	
1,74	1 1 1	1,757	1,752	1 1 1	mf	
1,66	1 0 3	1,739	1,739	1 0 3	mf	
1,57	2 0 0	1,576	1,576	1 1 2	f	
1,52	2 0 1	1,526	1,532	2 0 1	tf	
1,472	0 0 4					
1,391	2 0 2					
1,334	1 1 3					

- TABLEAU XVII -

Li_1TiS_2 $a = 3,44 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 6,18 \overset{\circ}{\text{\AA}}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,25	6,18	0 0 1	f
2,97	2,98	1 0 0	f
2,67	2,68	1 0 1	F
2,16	2,14	1 0 2	f
1,717	1,720	1 1 0	m
1,695	1,694	1 0 3	mf
1,661	1,657	1 1 1	ttf
1,448	1,448	2 0 1	f
1,345	1,342	2 0 2	f
1,203	1,207	2 0 3	f

- TABLEAU XVIII -

NaSnS_2 $a = 3,72 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 20,65 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{\AA}}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,88	6,88	0 0 3	mF
3,178	3,183	1 0 1	f
2,732	2,733	1 0 4	mF
2,544	2,540	0 1 5	ttf
2,017	2,014	0 1 8	f
1,861	1,860	1 1 0	m
1,784	1,795	1 1 3	tf
1,740	1,738	1 0 10	tf
1,722	1,721	0 0 12	tf
1,627	{ 1,636 1,622	{ 1 1 6 0 1 11	{ f
1,444	1,444	1 1 9	ttf

- TABLEAU XIX -

KSnS_2 $a = 3,72 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 23,44 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
7,80	7,81	0 0 3	mF
3,905	3,907	0 0 6	ttf
3,095	3,106	0 1 2	tf
2,652	2,655	0 1 5	mF
2,316	2,321	1 0 7	f
2,161	2,167	0 1 8	f
1,959	1,953	0 0 12	ttf
1,896	1,895	1 0 10	tf
1,857	1,859	1 1 0	m
1,795	1,809	1 1 3	f
1,672	1,679	1 1 6	f
1,588	1,596	2 0 2	f
1,519	1,523	2 0 5	f
1,395	1,411	2 0 8	tf
1,341	1,347	1 1 12	f
1,210	1,216	2 1 1	f
1,170	1,178	1 2 5	f

- TABLEAU XX -

RbSnS_2 $a = 3,76 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 24,33 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
8,14	8,11	0 0 3	m
4,10	4,06	0 0 6	f
3,206	3,227	1 0 1	f
3,135	3,145	0 1 2	f
2,706	2,706	0 1 5	m
2,385	2,376	1 0 7	tf
2,230	2,222	0 1 8	tf
1,941	1,949	1 0 10	tf
1,870	1,879	1 1 0	f
1,830	1,831	1 1 3	tf
1,704	1,705	1 1 6	ttf
1,628	1,624	0 2 1	tf
1,540	1,544	2 0 5	tf

- TABLEAU XXI -

$\text{LiSnS}_2, 3 \text{ NH}_3$ $a = 3,68 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $c = 26,82 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{Å}}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
9,0	8,94	0 0 3	m
4,45	4,47	0 0 6	f
3,167	3,165	1 0 1	f
3,102	3,100	0 1 2	mf
2,730	2,739	0 1 5	m
2,446	2,450	1 0 7	f
2,302	2,309	0 1 8	m
2,220	2,235	0 0 12	tf
2,049	2,052	1 0 10	f
1,935	1,936	0 1 11	f
1,835	1,840	1 1 0	mf
1,797	1,802	1 1 3	f
1,723	1,731	1 0 13	f
1,702	1,701	1 1 6	f
1,582	1,582	2 0 2	tf
1,531	1,527	2 0 5	tf
1,479	$\left\{ \begin{array}{l} 1,483 \\ 1,471 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ 0 \ 16 \\ 0 \ 2 \ 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{tf} \end{array} \right.$
1,443	1,439	0 2 8	tf

- TABLEAU XXII -

$\text{NaSnS}_2, 3 \text{ NH}_3$ $a = 3,67 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $c = 27,53 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{Å}}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
9,13	9,17	0 0 3	F
4,58	4,58	0 0 6	f
3,17	3,16	1 0 1	m
3,10	3,09	0 1 2	m
2,752	2,752	0 1 5	F
2,465	2,471	1 0 7	tf
2,338	2,335	0 1 8	f
2,074	2,080	1 0 10	f
1,838	1,835	1 1 0	F
1,798	1,799	1 1 3	m
1,702	1,703	1 1 6	tf
1,578	$\left\{ \begin{array}{l} 1,573 \\ 1,578 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ 1 \ 9 \\ 2 \ 0 \ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{tf} \end{array} \right.$
1,528		2 0 5	
1,175	1,172	1 2 5	tf

- TABLEAU XXIII -

$\text{KSnS}_2, 2,78 \text{ NH}_3$ $a = 3,66 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $c = 26,61 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,05 \overset{\circ}{\text{Å}}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
9,00	8,87	0 0 3	F
4,43	4,43	0 0 6	f
3,151	3,147	1 0 1	m
3,078	3,082	0 1 2	m
2,964	2,957	0 0 9	f
2,724	2,723	0 1 5	F
2,440	2,434	1 0 7	tf
2,310	2,294	0 1 8	tf
2,056	2,038	1 0 10	tf
1,829	1,829	1 1 0	m
1,795	1,792	1 1 3	m
1,695	1,692	1 1 6	tf
1,575	1,573	2 0 2	tf
1,433	1,430	0 2 8	tf

- TABLEAU XXIV -

$\text{K(OH)}, \text{H}_2\text{OSnS}_2$ $a = 3,66 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,03 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 26,85 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,10 \overset{\circ}{\text{\AA}}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
8,92	8,95	0 0 3	F
4,47	4,47	0 0 6	f
3,08	3,08	0 1 2	m
2,732	2,728	0 1 5	m
2,430	2,442	1 0 7	tf
2,306	2,304	0 1 8	tf
2,046	2,047	1 0 10	tf
1,934	1,933	0 1 11	tf
1,832	1,828	1 1 0	m
1,794	1,792	1 1 3	m
1,696	1,693	1 1 6	tf
1,584	1,581	2 1 1	tf
1,522	1,519	1 2 5	tf

- TABLEAU XXV -

$\text{Ca}_{0,45}\text{TiS}_2$ $a = 3,443 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 20,04 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I ₀
6,66	6,66	0 0 3	mF
2,949	2,949	1 0 1	m
2,561	2,562	1 0 4	tF
2,063	2,065	1 0 7	m
1,917	1,917	1 0 8	mF
1,719	1,721	1 1 0	F
1,6681	1,6669	1 1 3	m
1,5521	1,5545	1 0 11	f
1,4837	1,4866	2 0 1	f
1,4296	1,4288	2 0 4	m
1,2821	1,2811	2 0 8	mf
1,1995	1,1986	1 1 12	mf
1,1567	1,1547	1 0 16	mf

- TABLEAU XXVI -

$\text{Ca}_{0,20}\text{TiS}_2$	
d_{obs}	I/I ₀
6,22	m
5,62	tf
2,935	f
2,577	tF
2,050	m
1,975	m
1,913	ttf
1,708	F
1,6515	f
1,5702	mf
1,4276	m
1,3170	f
1,2960	f

- TABLEAU XXVII -

$\text{Ca}_{0,40}\text{TiS}_2, 0,80 \text{ NH}_3$ $a = 3,44 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 26,35 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$			
d_{obs}	d_{calc}	h k l	I/I ₀
8,79	8,78	0 0 3	mF
4,39	4,39	0 0 6	mf
2,905	2,906	0 1 2	m
2,594	2,594	0 1 5	mF
2,347	2,336	1 0 7	tf
2,209	2,209	0 1 8	f
1,975	1,974	1 0 10	mf
1,748	1,756	0 0 15	mf
1,720	1,720	1 1 0	m
1,682	1,688	1 1 3	mf
1,441	1,441	1 0 16	mf

- TABLEAU XXVIII -

Na_1TiS_2 $a = 3,469 \text{ \AA}$		Phase I _a $c = 20,58 \text{ \AA}$		
d_{obs}	$d_{\text{calc.}}$	h	k l	I/I ₀
6,86	6,86	0	0 3	m
2,951	2,973	1	0 1	t t f
2,860	2,884	0	1 2	t t f
2,590	2,594	1	0 4	F
2,427	2,426	0	1 5	t t f
2,102	2,101	1	0 7	f
1,957	1,954	0	1 8	m f
1,738	1,735	1	1 0	m f
1,714	1,715	0	1 12	t t f
1,678	1,685	1	1 3	t t f
1,584	1,588	0	1 11	t f
1,448	1,440	0	2 4	f
1,416	1,411	2	0 5	t t f
1,302	1,297	2	0 8	t t f
1,216	$\left\{ \begin{array}{l} 1,219 \\ 1,219 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 12 \\ 2 10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{t t f} \end{array} \right.$

- TABLEAU XXIX -

- TABLEAU XXX -

h	k	l	F _{obs}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs}	F _{calc.}
0	-6	0	3.354	3.213	2	4	1	23.167	24.141
0	-5	0	12.904	12.867	2	5	1	15.136	14.415
0	-4	0	15.794	15.517	2	6	1	10.487	10.659
0	-3	0	14.638	14.668	2	7	1	6.406	6.149
0	-2	0	16.850	19.149	2	8	1	4.391	4.331
1	-6	0	7.468	6.815	3	-4	1	10.168	9.328
1	-5	0	8.989	8.813	3	-3	1	7.324	7.362
1	-4	0	9.233	9.086	3	-2	1	9.688	9.348
1	-3	0	12.537	12.020	3	-1	1	12.965	12.911
1	-2	0	15.331	16.081	3	3	1	25.290	28.341
1	2	0	18.056	20.884	3	4	1	17.813	18.454
1	3	0	20.875	22.523	3	5	1	15.768	15.262
1	4	0	21.449	21.046	3	6	1	9.715	9.472
1	5	0	4.832	4.600	3	7	1	7.003	6.892
1	6	0	9.375	9.063	3	8	1	8.582	8.010
1	7	0	5.343	4.985	4	-4	1	3.483	3.856
2	-5	0	5.130	4.817	4	-3	1	5.160	4.805
2	-4	0	6.718	6.653	4	-2	1	7.201	7.245
2	-3	0	10.210	9.875	4	-1	1	13.691	13.629
2	-2	0	24.800	26.459	4	4	1	16.765	17.306
2	2	0	21.772	26.656	4	5	1	12.472	11.977
2	3	0	23.778	27.597	4	6	1	9.440	9.443
2	4	0	6.513	5.751	4	7	1	12.177	12.179
2	5	0	14.427	14.390	4	8	1	4.800	4.563
2	6	0	8.318	8.187	5	-3	1	3.439	3.630
2	7	0	5.937	5.618	5	-2	1	7.672	7.084
3	-5	0	3.023	3.306	5	-1	1	11.631	11.584
3	-4	0	5.738	5.327	5	5	1	11.101	10.553
3	-3	0	13.984	14.380	5	6	1	14.697	15.296
3	3	0	6.804	6.282	5	7	1	6.041	6.056
3	4	0	18.526	18.462	5	8	1	4.270	4.182
3	5	0	11.289	11.410	6	-2	1	5.159	5.712
3	6	0	8.525	8.507	6	-1	1	3.095	3.005
3	7	0	5.349	5.045	6	6	1	6.610	6.692
4	-4	0	6.805	6.965	6	7	1	5.199	5.128
4	4	0	13.076	12.810	6	8	1	3.470	3.613
4	5	0	10.567	10.659	7	7	1	3.974	3.941
4	6	0	6.900	6.819	7	8	1	4.965	5.543
4	7	0	5.430	5.169	2	-5	2	3.728	3.745
5	5	0	7.548	7.585	2	-4	2	11.082	10.346
5	6	0	6.514	6.243	2	-3	2	8.075	8.168
5	7	0	8.395	8.010	2	-2	2	11.009	10.554
6	6	0	9.299	8.853	2	-1	2	13.885	14.644
6	7	0	3.671	3.833	2	2	2	11.537	11.845
1	-6	1	4.521	4.928	2	3	2	32.213	36.387
1	-5	1	5.708	5.315	2	4	2	20.847	21.337
1	-4	1	7.419	7.444	2	5	2	17.577	17.306
1	-3	1	11.957	11.057	2	6	2	11.391	10.633
1	-2	1	25.791	30.285	2	7	2	7.609	7.631
1	3	1	27.060	32.681	2	8	2	9.431	8.853
1	4	1	7.125	6.282	3	-4	2	4.859	4.573
1	5	1	17.041	16.273	3	-3	2	6.248	5.926
1	6	1	9.033	9.120	3	-2	2	8.992	9.060
1	7	1	6.432	6.203	3	-1	2	17.389	17.342
2	-5	1	4.272	3.975	3	3	2	25.561	26.658
2	-4	1	6.929	6.467	3	4	2	23.118	23.163
2	-3	1	18.609	18.180	3	5	2	16.239	15.440
2	-2	1	12.826	12.733	3	6	2	12.696	11.832
2	-1	1	14.801	15.725	3	7	2	14.824	15.296
2	3	1	9.818	9.239	3	8	2	5.697	5.495
					3	9	2	3.311	3.455
					4	-3	2	5.101	4.794
					4	-2	2	9.780	9.697
					4	-1	2	16.530	16.420

- TABLEAU XXX (suite -

h	k	1	F obs	F calc.	h	k	1	F obs	F calc.
4	4	2	18.390	17.925	4	-1	4	11.361	11.351
4	5	2	15.992	15.091	4	4	4	38.379	39.694
4	6	2	22.511	22.014	4	5	4	18.319	16.828
4	7	2	8.115	8.238	4	6	4	15.552	14.976
4	8	2	5.714	5.706	4	7	4	10.075	9.710
4	9	2	3.702	3.613	4	8	4	13.643	13.853
5	-3	2	4.410	4.866	4	9	4	10.525	10.550
5	-2	2	9.022	8.399	5	-2	4	6.366	5.996
5	-1	2	4.056	3.981	5	-1	4	7.551	7.370
5	5	2	24.558	25.013	5	5	4	18.439	17.424
5	6	2	10.536	10.243	5	6	4	12.956	12.305
5	7	2	7.627	8.011	5	7	4	20.761	19.852
5	8	2	5.094	5.199	5	8	4	16.956	16.633
5	9	2	6.822	6.650	5	9	4	3.678	3.936
6	-2	2	2.104	2.461	6	-1	4	5.856	5.618
6	-1	2	8.004	7.326	6	6	4	23.266	22.555
6	6	2	8.806	9.024	6	7	4	22.021	21.270
6	7	2	5.997	6.338	6	8	4	5.078	5.001
6	8	2	8.889	8.942	6	9	4	8.715	9.192
6	9	2	7.140	7.029	7	7	4	5.520	5.428
7	7	2	9.662	9.931	7	8	4	11.325	11.648
7	8	2	8.588	8.558	7	9	4	7.086	7.569
7	9	2	2.172	2.527	8	8	4	7.849	8.403
8	8	2	2.498	2.710	8	9	4	8.935	9.584
3	-4	3	3.136	3.282	9	9	4	5.679	5.981
3	-3	3	5.597	5.291	5	-1	5	6.557	6.203
3	-2	3	10.697	10.831	5	5	5	15.316	14.322
3	-1	3	18.832	18.558	5	6	5	26.779	25.870
3	3	3	29.920	30.021	5	7	5	25.032	24.189
3	4	3	22.941	22.056	5	8	5	5.488	5.428
3	5	3	18.457	17.354	5	9	5	9.920	10.332
3	6	3	25.197	25.013	6	-1	5	4.114	4.189
3	7	3	9.417	9.175	6	6	5	28.712	27.707
3	8	3	6.265	6.370	6	7	5	6.739	6.445
3	9	3	4.100	3.941	6	8	5	15.596	14.930
4	-3	3	6.308	5.835	6	9	5	8.994	9.353
4	-2	3	10.591	10.375	7	7	5	17.491	16.974
4	-1	3	4.742	4.600	7	8	5	12.149	11.670
4	4	3	22.470	20.904	7	9	5	12.636	13.391
4	5	3	32.100	33.009	8	8	5	14.846	15.058
4	6	3	13.506	12.862	8	9	5	8.442	9.013
4	7	3	10.667	10.193	9	9	5	7.069	7.599
4	8	3	6.147	6.338	6	6	6	8.030	7.165
4	9	3	8.225	8.077	6	7	6	20.302	19.373
5	-2	3	3.063	3.005	6	8	6	13.488	13.078
5	-1	3	10.262	10.127	6	9	6	14.946	15.059
5	5	3	15.438	14.530	7	7	6	15.420	14.699
5	6	3	13.503	13.111	7	8	6	20.014	19.212
5	7	3	8.990	8.695	7	9	6	11.660	11.270
5	8	3	11.783	12.361	8	8	6	13.326	12.665
5	9	3	9.622	9.487	8	9	6	10.604	10.526
6	-1	3	6.384	6.025	9	9	6	13.925	14.697
6	6	3	10.078	9.710	7	7	7	23.048	21.817
6	7	3	15.746	15.570	7	8	7	15.288	14.288
6	8	3	12.479	13.167	7	9	7	12.494	11.808
6	9	3	3.228	3.375	8	8	7	14.307	13.295
7	7	3	14.124	14.776	8	9	7	19.447	18.746
7	8	3	3.664	3.936	9	9	7	9.276	9.408
7	9	3	6.592	6.594	8	8	8	22.335	21.261
8	8	3	7.116	7.342	8	9	8	10.953	10.491
8	9	3	4.932	5.121	9	9	8	12.623	12.701
9	9	3	5.331	5.836	9	9	9	7.221	7.674
4	-3	4	5.151	5.712					
4	-2	4	3.367	3.220					

R GLOBAL = 0.0452

